Verlag der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft

Für den Buchhandel durch Karl Siegismund Ber

1928

Zur Einführung

Die Metallforschung ist zeitlich dasjenige Gebiet, wo sich die Notwendigkeit der Gemeinschaftsarbeit in der Notgemeinschaft am frühesten geltend machte. Hier vor allem trat zuerst die Tatsache zutage, daß die vorhandenen Hochschulen und Forschungseinrichtungen nicht genügten, die Grundlagen der technischen Prozesse wissenschaftlich zu erschließen und den Bedürfnissen entsprechend zu gestalten. Es erwies sich, um auf diesem für das deutsche Volk und seine Wirtschaft so überaus wichtigen Gebiet weiterzukommen, notwendig, grundlegende Forschungen, die bis an das Wesen des metallischen Zustandes der Atome heranreichten, durchzuführen, wie es nur von zusammenfassender Arbeit der besten Forscher im ganzen Reichsgebiet zu erwarten war. Hier hat daher nach Klärung durch eine vorbereitende Kommission die Organisation der Notgemeinschaft eingesetzt und zahlreiche Helfer gefunden. Wenn das Ziel noch lange nicht erreicht ist, so sind doch bereits aus mehrjähriger Arbeit Fortschritte zu verzeichnen, die von der gesamten Wirtschaft dankbar gewürdigt wurden.

Die Schwierigkeit des Stoffes wird es entschuldigen, wenn manche Ausführungen des vorliegenden Heftes nur dem Fachmann zugänglich sind. Die Absicht der Veröffentlichung im ganzen auch einem weiteren Kreise die Ergebnisse der Forschungen der Notgemeinschaft näherzubringen, wird dadurch nicht geändert.

Dr. F. Schmidt-Ott.

Inhalt

Seite

R. Schenck, Münster, Bericht über die bisherigen Ergebnisse der von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft unterstützten Gemeinschaftsarbeiten auf dem Gebiete der Metallforschung 5

R. Schenck, Münster, Die Eigenschaften der metallischen Mischkatalysatoren und ihre Abhängigkeit von den chemischen Gleichgewichten 35

F. Körber, Düsseldorf, Neuere Fortschritte auf dem Gebiete der Elektro-Stahlerzeugung 66

R. Glocker, Stuttgart, Die Bedeutung der Röntgenstrahlen für die Metallforschung 71

R. Vogel, Göttingen, Über die Strukturformen des Meteoreisens 101

Bericht über die bisherigen Ergebnisse der von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft unterstützten Gemeinschaftsarbeiten auf dem Gebiete der Metallforschung

Erstattet von Rudolf Schenck, Münster (Westfalen)

Ungefähr drei Jahre sind vergangen, seit von dem Herrn Präsidenten der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft angeregt worden ist, die wissenschaftliche Tätigkeit in Deutschland nicht nur wie in den ersten schweren Jahren nach dem Weltkriege durch Unterstützung von Einzelarbeiten zu fördern, sondern darüber hinaus bestimmte Forschungsgebiete, deren Ergebnisse der nationalen Wirtschaft, der Volksgesundheit und dem allgemeinen Volkswohl zu nützen geeignet sind, durch planmäßige Zusammenfassung der vorhandenen Forscher und systematische Gemeinschaftsarbeit zur schnelleren Entfaltung zu bringen.

Von Anfang an ist in den Kreis dieser Aufgaben die Metallforschung, deren Arbeiten der wichtigsten Gruppe der menschlichen Werkstoffe und ihrer Erkenntnis gelten, einbezogen worden. Ein besonderer Ausschuß hat im Jahre 1925 einen Arbeitsplan für dieses Gebiet aufgestellt, welcher im Januar bezw. im März 1926 die Genehmigung von Hauptausschuß und Mitgliederversammlung gefunden hat und in dem 5. Bericht der Notgemeinschaft abgedruckt worden ist.

In der Anlaufszeit der ersten beiden Jahre, in der die Mitarbeiter zu werben, Einzelpläne auszuarbeiten, Maschinen und Apparate zum Teil neu zu entwerfen, zu bestellen, anzufertigen oder den besonderen Anforderungen der Versuche anzupassen waren, konnten reiche Früchte und große Ergebnisse noch nicht erwartet werden.

Zwar geben die Berichte der beteiligten Forscher, welche jährlich regelmäßig erstattet werden, auch für die Jahre 1925 und 1926 ein recht erfreuliches Bild; zur vollen Auswirkung aber konnte das segensreiche Eingreifen der Notgemeinschaft in die

Metallforschung erst im dritten Jahre kommen. Einen klaren Begriff von dem Umfange dieser Gemeinschaftsarbeiten geben die zum Teil recht ausführlichen 23 Einzelberichte der beteiligten Forscher und die 68 gedruckten Abhandlungen des letzten Jahres, in denen die bisherigen Ergebnisse niedergelegt worden sind. Noch weitere 10 Manuskripte liegen druckreif für die Veröffentlichung bereit und für mehr als 50 Untersuchungen, welche noch im Gange sind, wurden durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft Mittel zur experimentellen Durchführung und als Forschungsstipendien bereitgestellt.

An den Arbeiten sind zahlreiche ältere und jüngere wissenschaftliche Kräfte beteiligt, welche in den Laboratorien der Universitäten, der Technischen Hochschulen und Bergakademien des Deutschen Reiches, den Instituten der Kaiser-Wilhelms-Gesellschaft und anderen öffentlichen Forschungsinstituten tätig sind .Wenn man die gesamte wissenschaftliche Produktion Deutschlands auf dem Gebiete der Metallforschung zusammenfaßt, so ist sofort zu erkennen, daß, abgesehen von den in den Versuchsanstalten und Forschungsinstituten der großen industriellen Unternehmungen mit deren Mitteln durchgeführten Arbeiten, es kaum eine Untersuchung gibt, welche sich nicht der Unterstützung der Notgemeinschaft zu erfreuen gehabt hätte und daß die in den öffentlichen Laboratorien und Instituten mit Metallproblemen befaßten Forscher sich mit verschwindenden Ausnahmen verständnisvoll für die Gemeinschaftsarbeit zur Verfügung gestellt haben. Dadurch ist die intensive Inangriffnahme der wichtigsten Probleme der Metallforschung und die Entwicklung regen wissenschaftlichen Lebens an ihren Pflegestätten ermöglicht worden und auch in der Öffentlichkeit wächst das Verständnis für ihre Arbeit, nachdem im Oktober und November vergangenen Jahres die Werkstofftagung und die Werkstoffschau weite Volkskreise mit den wissenschaftlichen und technischen Fragen in Berührung gebracht haben, die mit der Welt der Metalle verknüpft sind.

Wie hoch man außerhalb Deutschlands die Forschungstätigkeit auf metallurgischem Gebiete einschätzt, zeigen zwei weitere Ereignisse des vergangenen Jahres. Von Ende August bis Ende September 1927 fand in Kanada der große Berg- und Hüttentag des britischen Imperiums statt. Bei der am 22. August in Montreal abgehaltenen Eröffnungsfeier hat der Präsident des Kongresses, Sir

Robert Horne, seine Rede, in der er die vielgestaltigen berg- und hüttenmännischen Probleme des britischen Gesamtreiches erörterte, in eindrucksvoller Weise mit einer langen Würdigung der Metallforschung geschlossen. Aus ihr zitiere ich nur zwei kurze Sätze:

> "There is no branch of human activity in which the value of research is so great as in the metallurgists craft. No money has been better spent than that which has gone in the costs of the Laboratory".

Die praktische Folgerung, welche er aus seinen Gedankengängen zieht, ist die der Notwendigkeit einer Zusammenarbeit aller an dem Hochstand der Metallurgie interessierten Kreise des englischen Weltreiches.

Auch südlich des Lorenzstromes hat man die große Bedeutung einer wissenschaftlichen Durchdringung der metallurgischen Probleme erkannt und dem U. S. A. Bureau of Mines auf 5 Jahre außerordentlich große Summen für die „Physikalische Chemie der Stahlerzeugung" zur Verfügung gestellt.

Da es bei dieser Sachlage für die Notgemeinschaft einer Rechtfertigung ihrer Aufwendungen für die systematische Metallforschung in Deutschland nicht bedarf, soll vorliegende knappe Zusammenfassung der Berichte der an den Arbeiten beteiligten wissenschaftlichen Kräfte dem Zwecke dienen, festzustellen, welchen Einzelgebieten und Problemen im vergangenen Jahre die Anstrengung der Forscher in erster Linie zugute gekommen ist, welche Fortschritte erzielt wurden, welche Gebiete noch in Bearbeitung sind und vor allem, welche Aufgaben und Bedürfnisse neu in die Erscheinung treten. Dadurch wird der Notgemeinschaft die Möglichkeit gegeben, die Punkte ausfindig zu machen, an denen sie mit ihrer Anregung und ihrer Hilfe am zweckmäßigsten und wirksamsten einsetzen kann.

Den Forschungsarbeiten hat der Plan des Jahres 1925 zugrunde gelegen, auf welchen bereits oben hingewiesen worden ist. Die fünf Kapitel, in welche sich die Probleme der Metallforschung einteilen lassen, behandeln nach ihm:

A. das Wesen des metallischen Zustandes,

B. das Gefüge und die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Metalle und Legierungen (Metallographie),

C. die Plastizität und Formgebung,

D. die chemische Metallurgie,
E. die feuerfesten Materialien.

Diese Einteilung wollen wir auch bei dem folgenden Bericht benutzen und nach ihr das vorliegende sehr umfangreiche Material sichten.

Zu A: Über das Wesen des metallischen Zustandes.

Schon in der erwähnten Denkschrift ist gesagt worden, daß das Wesen des metallischen Zustandes mit seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit dem Physiker viele Rätsel aufgibt, daß aber die Hoffnung besteht, durch das Studium der Eigenschaften der Metalle bei sehr tiefen Temperaturen in der Erkenntnis ihrer Besonderheiten weiter zu gelangen.

Die Möglichkeit, die tiefsten Temperaturen zu erzeugen und bei ihnen Untersuchungen vorzunehmen, ist aber geknüpft an die Möglichkeit, größere Mengen von Wasserstoff und von Helium zu verflüssigen. Im November 1927 hat die neue Wasserstoff- und Heliumverflüssigungsanlage der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg in Betrieb genommen werden können. In dem Neubau, welcher für sie eingerichtet worden ist, sind Räume für Gäste vorgesehen, welche sich der nur an dieser Stelle in Deutschland vorhandenen experimentellen Hilfsmittel für ihre Forschungen bedienen wollen. Die Notgemeinschaft hat die Gastplätze mit den unentbehrlichen Meßinstrumenten und Apparaturen ausgestattet und hat Mittel zur Beschaffung des Edelgases zur Verfügung gestellt. Im Augenblicke ist die Reichsanstalt im Besitze von etwa 3 cbm Helium, das zum Teil von der Auer-Gesellschaft aus Monazitsand, zum Teil aus den unkondensierbaren Gasfraktionen der Großluftverflüssigung (Geschenk der Linde-Gesellschaft) in der Reichsanstalt selbst gewonnen worden ist.

Damit sind die Vorbedingungen für die systematische Untersuchung der spezifisch metallischen Eigenschaften bei den tiefsten Temperaturen geschaffen, und es werden in der nächsten Zeit Besprechungen zur Vorbereitung neuer Studien über die Supraleitfähigkeit und die thermoelektrischen Eigenschaften von unter besonderen Gesichtspunkten ausgewählten Legierungen abgehalten werden. Herr Oberregierungsrat Meißner, der Leiter der Anlage, der selbst Untersuchungen über die Supraleitfähigkeit der Metalle

durchgeführt hat, ist bereit, die Überwachung der neuen Arbeiten zu übernehmen; es wird notwendig werden, ihm dazu das Material und einen oder zwei Forschungsstipendiaten als Forschungshilfskräfte zur Verfügung zu stellen.

Die Notwendigkeit der Beschaffung größerer Mengen von Helium war für die Notgemeinschaft der Anlaß, Untersuchungen über den Heliumgehalt der deutschen Erdgasquellen, der Luft aus den Bergwerksstollen, in denen Bergbau auf radioaktive Gesteine und Erze umgegangen ist, und radioaktiven Quellgasen in die Wege zu leiten. Diese Versuche sind im chemischen Institut der Universität Münster von Dr. Fr. A. Fischer durchgeführt worden. Am reichsten von den untersuchten Erdgasquellen erwies sich die im Besitze der Stadt Münster befindliche in Ascheberg bei Rinkerode, welche im Kubikmeter Erdgas etwa 650 ccm Edelgas enthält; sehr viel kleiner ist der Heliumgehalt der Erdgasquelle von Neuengamme-Hamburg mit 162 ccm. Die Ascheberger Quelle erreicht fast die von Texas und Kanada in bezug auf den Gehalt, aber leider nicht in bezug auf die Ergiebigkeit, denn sie liefert nur 9 cbm Erdgas täglich. Gar nicht in Betracht für die Heliumgewinnung kommt die Stollenluft der Gänge aus dem Sächsischen Erzgebirge, von Schneeberg und von Oberschlema, sowie die Quellgase des Radiumbades Brambach bei Bad Elster. Sie enthalten nur 20 bis 30 ccm Helium + Neon im Kubikmeter. Es kommen also für die Beschaffung etwas größerer Mengen des wertvollen Gases nur die Herstellung aus dem Monazitsand und die Trennung von Neon und Helium in den nichtkondensierbaren Abfallgasen der Luftverflüssigung durch Ausfrieren des Neons mit Hilfe von flüssigem Wasserstoff in Frage. Eine kleine Anlage zur Ausführung dieses Scheidungsverfahrens ist in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt vorhanden. Allerdings nimmt die Herstellung größerer Mengen reinen Heliums auf diesem Wege eine geraume Zeit in Anspruch.

Von Metallforschungsergebnissen, welche in der Reichsanstalt bei sehr tiefen Temperaturen mit den von der Notgemeinschaft zur Verfügung gestellten Mitteln ausgeführt worden sind, machen zwei gedruckte Arbeiten Mitteilung. E. Grüneisen[1])*) und E. Goens berichten „über Elektrizitäts- und Wärmeleitung von ein- und

*) Die Zahlen bedeuten die Nummern des Literaturnachweises (vgl. S. 29), in dem Zeitschrift und Stelle der zitierten Abhandlungen zu finden sind.

vielkristallinen Metallen des regulären Systems.“ Ihre Untersuchungen erstrecken sich bis in das Gebiet der Temperaturen des verflüssigten Wasserstoffes und zeigen, daß sich der Widerstand gegen die Ausbreitung der Wärme in einen metallischen, dem elektrischen Widerstand proportionalen und einen nichtmetallischen Anteil zerlegen läßt. Für den metallischen Anteil ist bei allen regulären Metallen das Wiedemann-Franz-Lorenzsche Gesetz erfüllt. Es hat sich ein Ausdruck finden lassen, welcher dem Einfluß des nichtmetallischen Anteils, der eine Temperaturfunktion ist, Rechnung trägt, so daß sich das Verhältnis des elektrischen und des thermischen Gesamtwiderstandes für weite Temperaturgebiete gut darstellen läßt.

Eine größere Anzahl von Metallen ist von Oberregierungsrat Meißner[2]) zwischen 1° und 4° abs. Temperatur auf ihren elektrischen Widerstand und Auftreten der Supraleitfähigkeit neu geprüft worden, und zwar sowohl in der Form von Einkristallen und in der von polykristallinen Drähten. Supraleitfähigkeit hat aber nur an den Metallen festgestellt werden können, bei denen sie schon von Kamerlingh Onnes in Leyden aufgefunden war. Ihr Auftreten scheint an ganz bestimmte Stellen im periodischen System der Elemente geknüpft zu sein. Im gleichen Temperaturintervall wurde auch die elektromotorische Kraft von Thermoelementen aus supraleitenden Metallen und Legierungen studiert.

Weitere Untersuchungen über die physikalischen Konstanten der Metalle bei den Temperaturen des flüssigen Wasserstoffs sind noch im Gange; Dr. Ebert untersucht die Ausdehnungskoeffizienten; Dr. Goens die elektrischen Konstanten. Ergebnisse können aber noch nicht mitgeteilt werden.

Das gleiche ist der Fall bei den Untersuchungen über die optischen Verhältnisse der Metallegierungen, welche von Prof. Clemens Schäfer in Breslau in Angriff genommen sind.

In dem Kapitel der Untersuchungen über den metallischen Zustand lassen sich am besten auch die von Prof. Polanyi angeregten und von dem Forschungsstipendiaten Dr. Frommer im Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Angriff genommenen Forschungsarbeiten über die Kinetik heterogener Reaktionen und die Einwirkung von Gasen auf Metalle bei sehr kleinen Konzentrationen des reagierenden Gases einordnen, denn es handelt sich auch hier ja letzten Endes um atom-

physikalische Untersuchungen. Es sind von ihm die Stoßausbeute, die elektrischen Begleiterscheinungen der Vorgänge wie Leitfähigkeit und freiwillige Ströme sowie die Leuchterscheinungen, welche bei der Reaktion zwischen Metallen und sehr verdünnten Halogengasen auftreten, studiert worden. Die Arbeiten sind noch nicht abschlossen; wegen äußerer Umstände hatten sie im Oktober unterbrochen werden müssen, sollten aber im Januar 1928 wieder aufgenommen werden.

Zu B. Über das Gefüge und die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Metalle und Legierungen.

An dieser Stelle ist zunächst des Todes eines unserer Mitarbeiter, des Professors der Eisenhüttenkunde an der Technischen Hochschule in Aachen P. Oberhoffers, zu gedenken. Dem um die Metallographie des Eisens und des Stahles hochverdienten Manne hatte die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Durchführung seiner Ideen sehr reiche Mittel zur Verfügung gestellt, und sie bedauert es schmerzlich, daß es dem in höchster Schaffenskraft Stehenden nicht mehr vergönnt gewesen ist, das Ziel, welches er sich gesteckt hatte, zu erreichen.

Nur eine kleinere Abhandlung von H. Esser[3]) über die magnetischen Anomalien von reinem Eisen und von Eisen-Kohlenstofflegierungen in Abhängigkeit von der Temperatur hat in der Zeitschrift Stahl und Eisen veröffentlicht werden können. Fertiggestellt und zur Drucklegung vorbereitet ist eine weitere Arbeit des gleichen Verfassers, „Über die Volumänderungen beim Übergang von dem festen in den flüssigen Zustand" und die eines zweiten Oberhofferschülers Dipl.-Ing. Kreutzer[3]): Röntgenographische Untersuchungen an den binären Systemen Eisen-Chrom, Eisen-Phosphor und Eisen-Silicium. Geplant waren im Anschluß an ältere Arbeiten Oberhoffers Bestimmungen der wahren spezifischen Wärme bei reinen Metallen und Legierungen sowie die Durchbildung eines Vakuumdilatometers für gewöhnliche und hohe Temperaturen.

Die eigensten Forschungen Oberhoffers waren die über die Beeinflussung der Eigenschaften von Eisen und Stahl durch den Sauerstoffgehalt. Er hatte gehofft, das Problem von der analytischen Seite her lösen zu können und seine Bemühungen haben in

erster Linie der Ausbildung der Sauerstoffbestimmungsmethoden gegolten. Diese Arbeiten sind naturgemäß durch den Tod unterbrochen worden.

Dem gleichen Problem wird auch im Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf Aufmerksamkeit geschenkt, wo man die besonders günstigen Erhitzungsmöglichkeiten des Hochfrequenzofens für diese Aufgabe nutzbar machen will. Man hat sich dort die Weiterentwicklung der analytischen Verfahren und ihre Anpassung an die besonderen Anforderungen der Analyse der Metalle und Legierungen sehr angelegen sein lassen. Es zeigen das die Veröffentlichungen von

P. Bardenheuer[4]) und H. Ploum: Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Siliziums im Eisen,

P. Bardenheuer[5]) und P. Dickens: über die Bestimmung der Kieselsäure in Eisen und Stahl,

G. Thanheiser[6]) und P. Dickens: über die Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen und Stahl nach dem Barytverfahren,

und die Mitteilung in dem Berichte des Herrn Professor Körber, daß in dem ihm unterstellten Institute Versuche über die Brauchbarkeit des elektrometrischen Titrationsverfahrens für die Stahlanalyse im Gange seien.

Sehr zahlreich sind metallographische Untersuchungen im engeren Sinne, Untersuchungen über die Umwandlungserscheinungen im festen Zustande und über die Zustandsdiagramme bisher noch nicht oder nur unvollständig untersuchter Zwei- oder Mehrmetalllegierungen. Hierher gehören auch die über die Vergütbarkeit, welche für die modernen Leichtmetallegierungen von so großer Bedeutung geworden ist.

Professor Körber läßt im K.W.I. für Eisenforschung Studien über die Polymorphie des Eisens (Forschungsstipendiat D. Müller) ausführen und die Zustandsdiagramme der Systeme Eisen-Molybdän, Eisen-Silber, Eisen-Gold und Eisen-Bor feststellen. Auch sind dort Versuche über die Aufnahmefähigkeit der Metalle für Gase im Gange.

Professor Vogel im Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen hat eine größere Zahl hierhergehöriger Unter-

suchungen in Angriff genommen und zwei besonders interessante und wichtige zum Abschluß gebracht. Begonnen sind Arbeiten über die Systeme Eisen-Mangan-Silizium, Eisen-Kohlenstoff-Vanadium, über den Einfluß kleiner Beimengungen auf das Gefüge des Kupfers, über die Bildung von Haarkupfer aus Kupferstein und über den Einfluß von Kohlenstoff auf die Struktur des Meteoreisens, weiter fortgeschritten schon die Untersuchung der Systeme Eisen-Nickel-Phosphor und Eisen-Nickel-Schwefel, abgeschlossen, so daß sie veröffentlicht werden können, solche für die technisch wichtigen Legierungssysteme Eisen-Phosphor und Eisen-Kohlenstoff-Phosphor. Als besonders willkommen wird von allen metallographisch interessierten Kreisen die Herausgabe von 12 Modellen zur Veranschaulichung des heterogenen Gleichgewichts in Dreistoffsystemen begrüßt werden. Im Drucke liegen zwei Abhandlungen des gleichen Verfassers vor, eine kleinere[7]), welche den Einfluß von Titan auf ternäre Eisen-Kohlenstoff-Nickelstähle behandelt und das wichtige und auch wirtschaftlich bedeutungsvolle Ergebnis hat, daß kleinere Zusätze des in Deutschland reichlich vorhandenen Titans im Stahl größere Mengen des wertvollen und aus dem Auslande einzuführenden Nickels bis zu einem gewissen Grade zu vertreten vermögen. Die zweite[8]) in den Abhandlungen der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen erschienene handelt: über die Strukturformen des Meteoreisens und ihre spezielle Beeinflussung durch Umwandlung und beigemengten Phosphor. Sie zeigt, „daß die Mannigfaltigkeit in der Struktur des Meteoreisens im wesentlichen durch Umwandlung infolge Wiedererhitzung beim Durchfliegen der Erdatmosphäre und durch Beimengungen bedingt ist, und von diesen letzteren ist es vor allem der Phosphor, welcher in geringen Mengen von wenigen Zehntelprozenten die Struktur in überraschendem Maße beeinflußt und zu ihrer Differenzierung wesentlich beiträgt."

„Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse", sagt Herr Vogel, „ist es möglich, in gewissen Fällen sich begründete Vorstellungen von der thermischen Vorgeschichte des Meteoreisens zu machen. Durch weitere Untersuchungen kann man hoffen, in dieser Richtung noch weiter vorzudringen und damit auch zur Klärung der Frage nach dem Ursprung der Meteoriten beizutragen."

Hier berühren sich Metallkunde, Geochemie und Kosmochemie,

und es vermag die Metallforschung bei der Erforschung kosmischen Geschehens helfend einzugreifen.

Kurz sei noch erwähnt, daß auch Herr Professor Körber, ähnlich wie es im Aachener Institut für Eisenhüttenkunde der Fall war, magnetische Untersuchungen über Eisen und Eisenlegierungen hat anstellen lassen, und zwar über sehr reine Eisensorten und über Eisen-Aluminiumlegierungen.

Man darf aber aus diesem Bericht nicht den Schluß ziehen, daß die Erforschung der Nichteisenmetalle durch die Notgemeinschaft vernachlässigt worden sei. Auch den Forschern, welche sich mit diesen Fragen beschäftigen, hat sie ihre fördernde Hilfe angedeihen lassen. Bei dem nächsten Kapitel werden wir feststellen können, daß sich das Interesse dieser Kreise vorzugsweise anderen Fragen zugewendet hat. Infolgedessen liegen Berichte über Strukturforschungen nur in beschränktem Maße vor. Herr Professor O. Bauer macht Mitteilung von Versuchen über den Veredelungsvorgang (ausgeführt in Gemeinschaft mit Dr. Hansen) und über Aluminium-Silberlegierungen und an solchen angestellte Veredelungsversuche, die im Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung durchgeführt worden sind. Als Frucht früherer eingehender Studien haben O. Bauer und M. Hansen[9]) ein Werkchen über den *Aufbau der Kupfer-Zinklegierungen* herausgegeben, in der das gesammelte in der Weltliteratur über das Gefüge der Messinglegierungen vorliegende Beobachtungsmaterial kritisch gesichtet und die noch dunklen Punkte durch neue experimentelle Untersuchungen aufgeklärt worden sind. Die interessanten Kupfer-Berylliumlegierungen werden von Professor Röntgen in Aachen studiert.

Hierher gehören auch die mehr praktischen Zwecken dienenden Untersuchungen, welche von Dr. Leroux mit einem Forschungsstipendiaten in dem Forschungs-Institut und Probieramt für Edelmetalle in Schwäb.-Gmünd in Angriff genommen worden sind, und zwar über den inneren Aufbau platinhaltiger Güldischbarren, wie sie durch Zusammenschmelzen von Abfällen der Edelmetall- und Juwelenindustrie erhalten werden und über die Erstarrungserscheinungen von Silber-Kupfer-Legierungen.

Eine Frage von ganz außerordentlicher Bedeutung ist die der Widerstandsfähigkeit der Metalle gegenüber der Einwirkung der Atmosphäre und gegenüber chemischen Reagenzien. Herr O. Bauer

berichtet über noch unveröffentlichte Versuche, welche er in Gemeinschaft mit Dr.-Ing. Morell über die Korrosion von Aluminium und seinen Legierungen angestellt hat, und in Schwäb.-Gmünd sind von Herrn Dr. Leroux erfolgreiche Versuche über die Herstellung von Silberlegierungen, welche beim längeren Stehen nicht anlaufen, sondern weiß und blank bleiben, durchgeführt worden. Ein neuer Gedanke, die chemische Widerstandsfähigkeit der Metalle zu vergrößern, beruht auf der Beobachtung, daß die Auflösungsgeschwindigkeiten der Metallkristalle von der kristallographischen Orientierung der angegriffenen Flächen abhängig ist. Professor Glocker[10]), der Leiter des Röntgeninstituts der Technischen Hochschule in Stuttgart ist von der Überlegung ausgegangen, daß das Kaltwalzen eine kristallographische Orientierung der im ausgeglühten Metallstück willkürlich gelagerten Kristallite herbeiführt, und daß unter Umständen die beim Walzen sich einstellende Kristallitlage die widerstandsfähigsten Kristallflächen an die Oberfläche des Walzstückes bringen könne. Versuche über die Angreifbarkeit von geglühten und von kaltgewalzten sowie in bestimmter Weise nach dem Walzen erwärmten Blechstreifen haben gezeigt, daß in der Tat gut meßbare Unterschiede in der Korrodierbarkeit der verschieden behandelten Streifen bestehen. Da die Versuche noch nicht abgeschlossen sind, wollen wir sie hier nur kurz erwähnen. Sie bilden eine gute Überleitung zu dem nächsten Abschnitt, indem wir uns mit der Orientierung der Kristallkörner eines Metallstückes noch weiter zu beschäftigen haben werden.

Zu C. Über Plastizität und Formgebung.

Bereits im vorigen Berichte war uns die große Zahl der Untersuchungen über die Plastizität und die mechanische Technologie der Metalle aufgefallen. Die Vorliebe für die Beschäftigung mit diesen Fragen hat auch in dem Jahre 1927 angehalten. Die Fülle der Veröffentlichungen ist eine außerordentliche.

Arbeiten über die mechanischen Eigenschaften flüssiger Metalle liegen bis auf eine einzige nicht vor. Diese eine, von den Herren G. Tammann[11]) und J. Hinnüber, behandelt die „Innere Reibung des Quecksilbers".

Alle anderen beschäftigten sich mit dem festen Zustande, bei ihnen lassen sich zwei grundsätzlich voneinander verschiedene Pro-

blemgruppen unterscheiden. Die eine behandelt die mechanischen Probleme der Verteilung zwischen den elastisch und den bleibend veränderten Bezirken eines beanspruchten Metallstückes, die geometrische Verteilung der Spannungen, die Fließregeln und Fließgrenzen für die verschiedenen Arten der Beanspruchung, den für bestimmte Deformationen benötigten Kraftverbrauch und ähnliche Fragen, die zweite Gruppe dagegen die Veränderungen im Gefüge der beanspruchten Metallstücke, welche in der Veränderung der Korngröße, der Kornform und der kristallographischen Orientierung bestehen.

Zur erstern Gruppe gehören die von Herrn Professor v. Kárman im aerodynamischen Institute der Technischen Hochschule Aachen vorgesehenen Versuche zur experimentellen Prüfung seiner Theorie des Walzens, welche wegen einer Reise Herrn v. Kármans noch hatten zurückgestellt werden müssen. Es ist ihm nur möglich gewesen, die Festigkeitseigenschaften von Konstruktionen aus veredelten Leichtmetallen eingehender zu untersuchen. Diese Arbeiten gehören aber mehr in das Gebiet der Mechanik als in das der Metallforschung, so daß wir auf sie nicht näher einzugehen brauchen.

Umfangreiche Arbeiten sind unter Leitung von Herrn Professor Nádai im Institut für angewandte Mechanik an der Universität Göttingen durchgeführt; ihre Ergebnisse sind in den folgenden Veröffentlichungen niedergelegt:

A. Nádai[12]): Kinematik der plastischen Formänderungen.
A. Lode[13]): Versuche über das Fließen der Metalle.
W. Bader[14]) und A. Nádai: Die Vorgänge nach der Überschreitung der Fließgrenze in verdrehten Eisenstäben.
W. Bader[15]): Versuche über die Gleitflächenbildung in bleibend verdrillten Flußeisenstäben und über die in ihnen zurückgebliebenen Eigenspannungen.
A. Nádai[16]): Darstellung ebener Spannungszustände mit Hilfe von winkeltreuen Abbildungen.
A. Nádai[17]): Versuche über die Fließgrenze des Eisens.
M. Bergsträsser[18]): Bestimmung der beiden elastischen Konstanten von plattenförmigen Körpern.

Nicht vergessen darf bei dieser Aufzählung werden die soeben erschienene Monographie A. Nádais[19]): Der bildsame Zu-

stand der Werkstoffe, in welcher das Wesentliche zusammengefaßt wird, was an experimentellen und theoretischen Untersuchungen auf diesem Gebiete vorliegt.

Im Druck befindet sich außerdem ein Artikel „Plastizität" von dem gleichen Verfasser für den sechsten Band des Handbuches der Physik, in dem auch noch einige Gegenstände, welche in der Monographie nicht berührt worden sind, behandelt werden, z. B. die Plastizität der Metallkristalle.

Über in die erste Gruppe gehörige im K. W. I. für Eisenforschung in Düsseldorf noch im Gange befindliche Arbeiten berichtet Herr Professor Körber. Sie behandeln 1. die Theorie des plastischen Zustandes der Metalle, 2. den Kraftbedarf beim Ziehen und Kaltwalzen und 3. die mechanischen Eigenschaften stark gewalzter Metallfolien. Nach dem Berichte von Herrn Professor Piwowarsky beschäftigt man sich auch im Aachener Eisenhüttenmännischen Institute mit hierher gehörigen Fragen, und zwar 1. mit Untersuchungen der Viskosität im festen Zustand bei Metallen und Legierungen und 2. solchen über die Dehnung bei Metallen und Legierungen in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur unter konstanter Belastung.

Die zweite Gruppe der Plastizitätsprobleme steht augenblicklich im Brennpunkt des Interesses; aus keinem anderen Gebiete liegen so zahlreiche Veröffentlichungen vor wie aus dem, welches die Beziehungen der mechanischen Beanspruchung durch Ziehen, Stauchen und Walzen zu der Größe und Orientierung der Kristalliten und die Umlagerungen beim Ausglühen, die sogenannten Rekristallisationserscheinungen, zum Gegenstand hat. Auch die Verfestigung und das Hartwerden von Blechen und Drähten beim Walzen und Ziehen haben ihre Ursache in einer bestimmten Einstellung der Kristallite. Es handelt sich also um Erscheinungen, schon seit langer Zeit denen bekannt, welche sich der Metalle als Werkstoffe bedienen; nun finden sie ihre wissenschaftliche Erklärung.

Am längsten wohl von den Physikochemikern hat sich Herr Geheimrat Tammann mit den hier vorliegenden Problemen beschäftigt. Auch in dem Berichtsjahre hat er die Änderung der Kristallitenorientierung zum Gegenstand der Untersuchungen gemacht und dafür ein einfaches Verfahren benutzt, welches bei hinreichender Korngröße der Kristalliten sofort anzugeben gestattet, ob eine

Oktaeder-, eine Würfel- oder Granatoederfläche in der Oberfläche liegt. Die Methode des maximalen Schimmers benutzt die Zahl der Helligkeitsmaxima, welche sich beim Drehen der leicht angeätzten Kristallite um 360° dem Beobachter zeigen. Die Methode ist vor etwa zwei Jahren bekanntgegeben worden. Die im Jahre 1927 erschienenen Veröffentlichungen sind die folgenden:

1. G. Tammann[20]) und H. H. Meyer: Zur Bestimmung der Kristallitenorientierung durch Erzeugung von Gleitlinien.
2. G. Tammann[21]) und A. Heinzel: Über die Änderung der Kristallitenorientierung beim Walzen des Eisens.
3. G. Tammann[22]) und A. Heinzel: Über die Kristallitenorientierung im Aluminium.
4. G. Tammann[23]) und H. H. Meyer: Über die Kristallitenorientierung in Abhängigkeit vom Walzgrade bei Kupfer.

Da es im vergangenen Jahre unterlassen worden ist, werden die hierhergehörigen Göttinger Arbeiten aus den Jahren 1925 und 1926 nachgetragen. Es sind dies aus 1925:

5. G. Tammann[24]): Eine Methode zur Bestimmung der Kristallitenorientierung in Konglomeraten.
6. G. Tammann[25]): Die Auflösungsgeschwindigkeit und die Ätzfiguren von Kristallen.
7. G. Tammann[26]) und W. Krings: Über die Lage der Ätzfiguren und die Verteilung der Atome im Raumgitter.

Aus dem Jahre 1926 stammen die Arbeiten:

8. W. Riedelsberger[27]): Über Klangfiguren auf Walzblechen.
9. G. Tammann[28]) und H. H. Meyer: Die Änderung der Kristallitenorientierung bei der Rekristallisation von Kupfer.

Das Tammannsche Verfahren führt zu den gleichen Ergebnissen wie das heute vorzugsweise verwendete Untersuchungsver-

fahren über Kristallitenorientierung mit Hilfe von Röntgenstrahlen. Die Methode des maximalen Schimmers ist geknüpft an das Vorhandensein einer bestimmten Korngröße; das röntgenographische ist bei mikroskopisch kleinem Korn verwendbar und gestattet auch Änderungen der Korngröße festzustellen.

Die Ausbildung der röntgenographischen Methoden zur Untersuchung der Metalle ist eine sehr wichtige Angelegenheit, welche die Notgemeinschaft dazu veranlaßt hat, dem Leiter des Röntgeninstituts der Technischen Hochschule in Stuttgart Herrn Professor Glocker Mittel zur Durchführung seiner röntgenographischen Forschungsarbeiten und auch Forschungsstipendiaten zur Verfügung zu stellen. Unter seiner Leitung sind die folgenden Arbeiten entstanden:

R. Glocker[29]): Über das Grundgesetz der physikalischen Wirkungen von Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge.

R. Glocker[30]): Über den Energieumsatz bei einigen Wirkungen von Röntgenstrahlen.

U. Dehlinger[31]): Über die Verbreiterung der Debyelinien bei kaltbearbeiteten Metallen.

R. Glocker und H. Widmann[32]): Untersuchungen über die Rekristallisation bei Silber und Kupfer.

H. Dehlinger[33]): Kristallstruktur der Antimonoxyde.

U. Dehlinger und R. Glocker[34]): Über den atomaren Aufbau der Antimonoxyde.

Mit rein metallkundlichen Zielen sind die Untersuchungen unternommen worden, welche mit Hilfe der Röntgeneinrichtungen der Kaiser-Wilhelm-Institute für Eisenforschung und für Metallforschung in Düsseldorf und Lichterfelde unter der Leitung der Herren Dr. Weber und Dr.-Ing. Sachs durchgeführt worden sind. Aus den Titeln der Veröffentlichungen läßt sich die Arbeitsrichtung erkennen.

Fr. Weber[35]) und Winfried Schmidt: Beiträge zur Kenntnis der Struktur kaltgewalzter Metalle.

Fr. Weber[36]) und Winfried Schmidt: Walzstruktur kubisch-flächenzentrierter Metalle.

Fr. Weber[37]): Stauchstrukturen kubisch kristallisierter Metalle.

v. Göler und G. Sachs[38]): Das Verhalten von Aluminiumkristallen bei Zugversuchen, I. Geometrische Grundlagen.
R. Karnop und G. Sachs[39]): Dasselbe II. Experimenteller Teil.
G. Sachs[40]) und H. Shoji: Zug-Druckversuche an Messingkristallen (Bauschingereffekt).
R. Karnop und G. Sachs[41]): Versuche über die Rekristallisation von Metallen.
v. Göler und G. Sachs[42]): Walz- und Rekristallisationsstruktur regulär flächenzentrierter Metalle I und II.
G. Sachs[43]): Herstellung von Legierungs-Einzelkristallen.
G. Sachs[44]): Die technologischen Eigenschaften von Aluminiumkristallen.
v. Göler[45]) und G. Sachs: Innere Spannungen im Röntgenbild.
v. Göler[46]) und G. Sachs: Gefüge und Festigkeitseigenschaften von sehr reinem Aluminium.
v. Göler[47]) und G. Sachs: Zur Entstehung des Gußgefüges.
G. Sachs[48]): Beitrag zum Härteproblem.
G. Sachs[49]): Nachweis innerer Spannungen in Stangen und Röhren.
G. Sachs[50]): Innere Spannungen in Metallen.
G. Sachs[51]) und E. Schiebold: Wechselseitige Druckversuche an Aluminium.
E. Schiebold[52]): Über Spannungen und Deformationen bei Zugversuchen mit Metallen.
E. Seidl[53]) und E. Schiebold: Das Verhalten inhomogener Aluminium-Guß blöckchen beim Kaltwalzen; makroskopische Verfolgung der Entstehung der Walzstruktur.
Verhalten von Industriekupfer bei der Beanspruchung, erläutert bei Kaltbehandlung.
E. Seidl[54]): Influence of Chemical and Chrystallographic Properties of Casting Metal on Behavior during rolling.

Zuletzt wollen wir noch einer kleinen Untersuchung Erwähnung tun, welche mit der von der Notgemeinschaft zur Verfügung gestellten Röntgeneinrichtung des Chemischen Instituts der Universität Münster durchgeführt worden ist und ein eigenartiges Problem, die Bildung und die Struktur von künstlichem und natürlichem Haarsilber und Haarkupfer behandelt hat. Die von R. Schenck angeregte Arbeit haben die Herren Dr. R. Fricke und G. Brinkmann ausgeführt. Sie ist abgeschlossen, und es wird in Bälde darüber berichtet werden.

Zu D: Über chemische Metallurgie.

Der vor drei Jahren für die Metallforschungsarbeiten aufgestellte Arbeitsplan rechnet zu dem Gebiete der chemischen Metallurgie alles, was zu der Überführung der Erzverbindungen in die Metalle in irgendwelcher Beziehung steht. Er fügt hier ein die Konzentrierung der Erze, die elektro-chemischen und hüttenmännischen Verfahren der Erzvorbereitung und Metallgewinnung, die physikalische Chemie der metallurgischen Vorgänge und alle Hilfsuntersuchungen, sei es, daß sie die thermischen Größen kennen lehren, welche für den Ablauf der Reaktionen maßgebend sind, sei es, daß sie mit dem Wärmeübertragungsmechanismus der hüttenmännischen Apparaturen bekannt machen.

Von den Erzproblemen ist das für Deutschland so wichtige des Kupferschiefers unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Schneiderhöhn von dem Forschungsstipendiaten Dr. Klemm in Freiburg i. B. studiert worden. Er hat die Verteilung von Kupfer und Silber in den einzelnen Schichten des Kupferschiefers untersucht und die Angreifbarkeit des Buntkupfererzes, welches einen der petrographischen Bestandteile des Mansfelder Erzes darstellt, durch Wasser und schwache Säuren festgestellt. Er gibt ferner an, daß ihm die Ausarbeitung eines Verfahrens, die wertvollen Metalle anzureichern, gelungen sei. Weitere Nachrichten hierüber sind noch abzuwarten.

Auch hat er die Frage nach der Bildung der Erze des Kupferschiefers experimentell zu beantworten versucht, indem er Schwefelwasserstoff gegen gelöste Kupfersalze diffundieren ließ. Die Ergebnisse führen ihn zu der Anschauung, daß die Erze nur in äußerst verdünnten Lösungen entstanden sein können.

Auch Herr Bergrat Seidl in Keltsch (Oberschlesien) gibt an, ein

neues metallurgisches Prinzip gefunden zu haben, welches Bleierze und zinkische Rohstoffe in bequemer Weise zu verhütten gestattet. Einschlägige Versuche sind ursprünglich in dem chemischen Laboratorium der Bergbauabteilung der Technischen Hochschule Charlottenburg von den Herren Dipl.-Ing. Schuchardt und Dr. Rudolph angestellt worden, jetzt sind die Arbeiten an die Technische Hochschule Stuttgart verlegt und werden von den Herren Bergrat Lichtenberger und Dr. Neth fortgeführt.

Mehrfach hat man sich mit der elektrolytischen Abscheidung von Metallen aus ihren Salzlösungen beschäftigt. Gedruckt liegt vor eine Abhandlung von

F. Foerster[55]) und Fr. Krüger: Versuche über Änderung der Wasserstoff-Jonenkonzentration bei der Elektrolyse chloridhaltiger Nickellösungen und über die damit zusammenhängenden Passivitätserscheinungen des Nickels.

Außer in dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Dresden befaßt man sich im Institut für Metallhüttenwesen und Elektrometallurgie in Aachen mit elektrometallurgischen Fragen. Herr Professor Dr. Röntgen berichtet über demnächst zu publizierende Versuche über die technisch wichtige Zinkelektrolyse aus Zinksulfatbädern. In dem Edelmetallforschungsinstitut in Schwäbisch-Gmünd will Herr Dr. Leroux, unterstützt durch den Forschungsstipendiaten Herrn Dr. Luz eine Arbeit über die Abscheidung des Silbers aus zyankalischen Lösungen, über das Altern solcher Bäder und über die Wirkung von Zusätzen verschiedener Art in Angriff nehmen.

Weiter macht Herr Professor Foerster-Dresden Mitteilung von Untersuchungen über die Struktur der elektrolytischen Metallniederschläge von Zinn, Thallium und Kadmium.

An dieser Stelle ist auch der Bericht des Herrn Dr. Fischbeck in Tübingen einzureihen, welcher zusammen mit E. Einecke eine Arbeit: Elektrochemische Reduktion fester Elektroden II.[56]) veröffentlicht hat, in der er das Verhalten von Chromiten bei der Reduktion an der Kathode behandelt.

Von metallurgischen Untersuchungen bei hohen Temperaturen, deren Ergebnisse bereits gedruckt vorliegen, berichtet Herr Professor Körber. Es sind dies die Arbeiten von

Fr. Weber[57]): Zur Metallurgie des Hochfrequenz-Induktionsofens

und von

H. H. Meyer[58]): Über die Reduktion von Manganoxydul, Siliziumdioxyd und Phosphorsäure im Hochofen.

Professor Röntgen-Aachen hat Untersuchungen über die Chlorierungsbedingungen der einzelnen Metalle und Metallverbindungen, über die chlorierende Röstung und über die Reaktionsgeschwindigkeit eingeleitet. Die Versuche werden fortgesetzt.

Die physiko-chemische Behandlung der metallurgischen Probleme kann sich nach zwei verschiedenen Richtungen erstrecken. Maßgebend für den Verlauf der chemischen Vorgänge bei hohen Temperaturen, welche sich unter der Mitwirkung der Gasphase abzuspielen pflegen, sind einerseits die Reaktionsgeschwindigkeit und andererseits die bei umkehrbaren Vorgängen die Umsetzungen begrenzenden Gleichgewichtslagen.

Dem Berichte Professor Körbers ist zu entnehmen, daß Versuche über die Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Reduktion von Eisenoxyden durch reduzierende Gase auf dem Programm des K.-W.-I. für Eisenforschung stehen und sich ihrem Abschlusse nähern.

Im vergangenen Jahre ist es möglich gewesen, die im Chemischen Institut der Universität Münster seit mehreren Jahren im Gange befindlichen umfangreichen Gleichgewichtsuntersuchungen an den Oxydations-, Reduktions- und Zementationsvorgängen beim Eisen bis zu einem bestimmten Abschnitt zu führen und die Arbeitsergebnisse zu veröffentlichen. Sie sind in 6 Abhandlungen niedergelegt und zwar in:

R. Schenck mit vielen Mitarbeitern, insbesondere Th. Dingmann, Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen. I bis V.

I.[59]) Einleitung und „Über die Spaltung des Methans in Gegenwart von Eisen und die Zementierungsgleichgewichte" (Mitarbeiter: Franz Krägeloh, Franz Eisenstecken und Heinrich Klas).

II.[60]) Die Methan-Wasserstoffgleichgewichte über Kobalt (Mitarbeiter: Franz Krägeloh und Franz Eisenstecken).

III.[61]) Systematische Untersuchungen über die Reduktions- und Oxydationsbeziehungen zwischen den Eisenoxyden, Eisen, Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd (Mitarbeiter: J. Bökmann, W. Ebert, W. Kesting, G. Lepetit, Joh. Müller, W. Pratje).

IV.[62]) Eisenkarbid, Eisenoxyde und Metall unter einer Kohlenmonoxyd-Kohlendioxyd-Atmosphäre (Mitarbeiter in Breslau: A. Dahm, F. Farr, G. Finck, W. Hempelmann, R. Juschkewitsch, H. Nippert, F. Traumann. Mitarbeiter in Münster: J. Bökmann, Th. Dingmann, R. Fricke, W. Kesting, W. Pratje, A. Savelsberg).

V.[63]) Das Gesamtsystem Eisen—Kohlenstoff—Sauerstoff.

VI.[64]) R. Schenck und R. Stenkhoff: Über die Säurezerlegung des Eisenkarbids. Aus dem Jahre 1926 stammt eine Zusammenfassung der Schenckschen Arbeiten über wichtige Bleireaktionen: Theoretische und experimentelle Studien über die Röstgleichgewichte beim Blei[65]).

Es würde zu weit führen, auf ihren Inhalt näher einzugehen, um so mehr, als über ihn an einer anderen Stelle auszugsweise berichtet werden soll. Nur so viel sei gesagt, daß die Untersuchungen über diese Systeme noch nicht abgeschlossen sind; bei der bisherigen Durcharbeitung des großen Gebietes haben sich so viele Fragen und Anregungen zu neuen Untersuchungen ergeben, daß man noch jahrelang zu tun haben wird, um das gesteckte Ziel zu erreichen. Insbesondere sind es die Einflüsse der „Zuschläge" auf die Gleichgewichtslagen, welche zunächst zu untersuchen sein werden.

Abgeschlossen und vor der Veröffentlichung stehend sind die Arbeiten von R. Schenck und H. Klas: Über die Zementierung des Kobalts durch Methan-Wasserstoffgemische bei höheren Temperaturen und eine zweite von R. Schenck und Ernst Raub: Über die Gleichgewichte bei den Systemen Kobalt—Schwefel—Sauerstoff und Nickel—Schwefel—Sauerstoff. Weitere über ähnliche Systeme werden im Laufe dieses Jahres zum Abschluß gelangen.

In der Chemie und in der Metallurgie macht sich in steigendem Maße das Bedürfnis nach genauen thermochemischen Daten geltend, deshalb haben wir von vornherein den Weiterausbau der thermochemischen Meßmöglichkeiten in unser Arbeitsprogramm eingestellt und Mittel für diesen Zweck auszuwerfen vorgeschlagen. Herr Professor Körber hat sich dieser Angelegenheit in dem ihm unterstellten Institute angenommen, und es sollen dort Messungen der spezifischen Wärmen von Silizium, Schlacken, feuerfesten Stoffen und Ofenbaustoffen ausgeführt werden.

Für die Bestimmung der Reaktionswärmen der metallurgisch wichtigen Reaktionen hat es sich als notwendig erwiesen, kalorimetrische Meßinstrumente neu zu schaffen und Methoden auszubilden, welche ein Kalorimetrieren bei um 50° oder 100° erhöhten Temperaturen gestatten. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Umsetzungsgeschwindigkeit nicht genügend groß. Diese wichtige Aufgabe hat Herr Professor Roth mit Erfolg gelöst und in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Chall eine Reihe von Verbindungswärmen bestimmt, z. B. die der Silikatbildung aus Kalk und Siliziumoxyd, der Karbonatbildung aus Metalloxyd und Kohlendioxyd und so fort. Auch die Verbrennungswärmen der verschiedenen Kohlenstofformen, z. B. die der Temperkohle, hat er in Gemeinschaft mit Herrn O. Daepke gemessen und sie niedriger als die der anderen Formen gefunden. Im Gange sind direkte kalorimetrische Untersuchungen über die Bildungswärme des Eisenkarbids und so fort.

Des weiteren sind im Rothschen Laboratorium in Braunschweig Messungen von spezifischen Wärmen metallurgisch wichtiger Stoffe ausgeführt, z. B. solche von Quarz und amorphem Siliziumdioxyd, von Kalk und Kalziumsilikat. Über die Ergebnisse wird in nächster Zeit berichtet werden.

Die Bestimmung der spezifischen Wärme der Gase bei hohen Temperaturen hat Professor Eucken in Breslau übernommen.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß die Fortführung dieser Arbeiten die allerwichtigsten Resultate liefern wird. Weiterer Ausbau der Einrichtungen ist auf das dringendste zu wünschen.

Die Frage der Energieübertragung durch Strahlung in metallurgischen Öfen ist von zwei Forschungsstipendiaten, den Herren Dr. Naeser und Dr. Wrede, im K.-W.-Institut für Eisenforschung eingehend studiert; es ist eine ausgedehnt spektralpyro-

metrische Untersuchung der Strahlung des Siemens-Martinofens und die Bestimmung des Emissionsvermögens von Eisenoxyd, Schlacke und feuerfesten Steinen mit Hilfe der von der Notgemeinschaft beschafften Strahlungsapparatur abgeschlossen. Die Durchmessung der spektralen Strahlung feuerbeständigen Materials, über welche bisher kaum etwas bekannt ist, soll folgen.

Mit der Wärmeübertragung und Wärmeströmung in metallurgischen Apparaten befassen sich auch die von der Notgemeinschaft geförderten Untersuchungen Herrn Dr. Rummels von der Wärmestelle des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute. Da die Vorversuche an der Versuchskammer die Notwendigkeit eines anderen Einbaues der Thermoelemente, welche durch besondere Einbettungen vor Veränderungen und Zerstörungen geschützt werden müssen, ergaben, waren langwierige Versuche über das beste Thermoelementenmaterial und ein Umbau der Kammer erforderlich. Daher konnten die jetzt anscheinend störungsfrei verlaufenden Arbeiten erst Ende November wieder aufgenommen werden.

Von den theoretischen Überlegungen, welche für die Verwertung der Beobachtungen erforderlich waren, gibt die Abhandlung des Herrn Dr.-Ing. A. Schack[66]: Über die Berechnung zeitlich veränderlicher Wärmeströmungen eine Vorstellung.

Zu E: Über feuerfeste Materialien.

Die Fortschritte der Metallurgie und die der wissenschaftlichen Untersuchungen bei hohen Temperaturen überhaupt hängen wesentlich von dem Vorhandensein von Gerätematerialien ab, welche genügend feuerbeständig sein müssen und mit dem Einsatz keine chemische Reaktion eingehen dürfen. Diese Bedingungen sind nicht leicht zu erfüllen, und aus diesem Grunde hat die Notgemeinschaft sich auch dieser Probleme helfend angenommen.

Die Arbeiten berühren sich hier mit denen der Silikatforschung; es ist aber dafür gesorgt worden, daß die Forscher auf den verschiedenen Gebieten, welche sich mit den Fragen der feuerfesten Materialien befassen, miteinander Fühlung nehmen.

Drei verschiedenen Stellen sind seitens der Notgemeinschaft Zuwendungen für Forschungen in der angegebenen Richtung zuteil geworden. Im Eisenhüttenmännischen Institut der Technischen Hochschule Aachen hat Herr Dipl.-Ing. Meyer als Forschungs-

stipendiat Gefäße aus schwerschmelzenden Metallkarbiden hergestellt und mit seinen Arbeiten Erfolge erzielt.

Ferner sind von dem Forschungsstipendiaten Herrn Duckwitz unter Leitung von Geheimrat Schiffner im Metallhütteninstitut der Bergakademie Freiberg i. S. Versuche zur Erzeugung thermisch und chemisch widerstandsfähiger Tiegelmaterialien durchgeführt worden, und zwar durch Tränken von Kohletiegeln mit den verschiedensten Lösungen und Brennen der so vorbehandelten Tiegel in einem Helbergerofen. Am besten hat sich das von K. M. Hoffmann vorgeschlagene Verfahren, Tränken und Silizieren mit kolloidaler Kieselsäure erwiesen bei gleichzeitigem Bestreichen der Außenwände mit Thermonit, einem im wesentlichen aus Aluminiumsilikat mit überschüssigem Aluminiumoxyd bestehenden Material, welches vor Abbrand und Wärmeverlusten schützt. In so vorbereiteten Kohletiegeln gelang das Schmelzen von Aluminiumoxyd, alle Versuche jedoch, aus flüssigem Aluminiumoxyd durch ein Gießereiverfahren Tiegel herzustellen, sind fehlgeschlagen.

Der Helbergerofen ist dann auch noch auf seine Eignung zum Schmelzen von Quarz und Chromeisenstein, welch letzterer Veränderungen im Kohletiegel erleidet, sowie zum Schmelzen von Flußspat im Kohle- und Zirkontiegel geprüft worden. Nebenher liefen Versuche zur Erzielung richtiger Temperaturbestimmungen und zur Einstellung bestimmter Temperaturen durch die Wahl der Abmessungen der Kohletiegel.

Bedeutungsvoll wäre auch die Beschaffung nicht metallischen aber elektrisch leitenden Gefäßmaterials für die Hochfrequenzöfen. Auch hier sind die in Frage kommenden Stoffe durchgeprüft worden; die Schwierigkeiten lagen vor allem in der Herstellung geeigneter Preßkörper. Die Versuche werden noch fortgesetzt.

In etwas anderer Richtung bewegen sich die im hüttenmännischen Institut der Technischen Hochschule Aachen von Dr.-Ing. Salmang eingeleiteten Arbeiten. Er hat versucht, unbildsame Oxyde dadurch zu keramischen Massen zu verformen, daß man sie, sei es Magnesium-Aluminium- oder Zirkonoxyd mit der wässerigen Lösung eines ihrer Salze anrührt. Dadurch erhält man in Gipsformen vergießbare Massen, in deren lufttrockenen Scherben das auskristallisierte Salz die Oxydkörner verkittet. Bei Verwendung von sehr hoch vorgebranntem Ausgangsmaterial ist

die Schwindung klein. Der Deutschen Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft in Berlin ist es gelungen, nach ähnlichen Verfahren Zirkonoxyd- und Spinellgeräte herzustellen. Die planmäßige Erforschung der keramischen Materialien ist im wesentlichen eine Frage der Beheizung.

Herr Salmang ist bemüht gewesen, die chemischen und physikalischen Eigenschaften der durch Zusatz von Tonerde angereicherten und veredelten Massen unter Verwendung eines neuen Brennverfahrens unter Druck, welches praktisch porenfreie Steine liefert, festzustellen. Die Bestwerte der Eigenschaften fand er bei der reinen Tonerde und dem sogenannten Mullit, einem Aluminiumsilikat mit 30% Kieselsäure.

Wichtig ist die nähere Kenntnis der Verschlackung und Angreifbarkeit der Chamotte durch die bei den Hüttenprozessen auftretenden oder absichtlich zugegebenen Schlacken. Darüber unterrichtet eine Abhandlung:

H. Salmang[67]): Untersuchungen über die Verschlackung feuerfester Stoffe.

Eine zweite mehr theoretische ist durch die Erfahrungen und Schwierigkeiten bei der Bearbeitung der keramischen Massen veranlaßt:

H. Salmang[68]): Die Ursachen der Bildsamkeit der Tone.

Noch nicht veröffentlicht sind die Ergebnisse der Experimentaluntersuchungen über den Gasgehalt von Gläsern. Letzterer ist nicht hervorgerufen durch ein Lösungsvermögen der Glasgefäße für Gase. Sie sind vielmehr chemisch gebunden, ihre Abgabe geht mit chemischen Reaktionen Hand in Hand. Auffallend ist die Tatsache, daß neben den Gasen nicht unbeträchtliche Mengen von Wasserdampf abgegeben werden. Herr Salmang bezeichnet es als wahrscheinlich, daß Unterschiede in dem Wassergehalt vorhandene Unterschiede in den Eigenschaften von Gläsern sonst gleicher Zusammensetzung und Vorgeschichte bedingen können.

Literaturnachweis

1. Zeitschrift für Physik 44, 615—642 (1927).
2. Physikalische Zeitschrift 27, 725—730 (1926).
3. Stahl und Eisen 47, 337—344.

3a. Zeitschrift für Physik 48, 556—566 (1928).

4. Mitteilungen des Kaiser Wilhelm-Instituts für Eisenforschung, Düsseldorf, Band 9, 207—209 (1927).
5. Mitteilungen des Kaiser Wilhelm-Instituts für Eisenforschung, Düsseldorf, Band 9, 195—206 (1927).
6. Mitteilungen des Kaiser Wilhelm-Instituts für Eisenforschung, Düsseldorf, Band 9, 239—245 (1927).
7. Verlag Stahleisen 1927 (45). Bericht der Fachausschüsse des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, Werkstoffausschuß, Bericht Nr. 106.
8. Rudolf Vogel: Über die Strukturformen des Meteoreisens und ihre spezielle Beeinflussung durch Umwandlung und beigemengten Phosphor. Abhandlung der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Mathematisch-physikalische Klasse. Neue Folge, Band XII, 2, 1—51. Berlin, Wiedemannsche Buchhandlung, 1927.
9. Der Aufbau der Kupfer-Zink-Legierungen, Berlin, Julius Springer, 1927.
10. Zeitschrift für Metallkunde 20, 244 (1928).
11. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Band 167, 230—236 (1927).
12. Berichte der Fachausschüsse des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, Werkstoffausschuß, Bericht Nr. 56 (1925).
13. Mitteilungen aus dem Institut für angewandte Mechanik der Universität Göttingen (1927).
14. Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure I 1927, Nr. 10, 317—323.
15. Mitteilungen aus dem Institut für angewandte Mechanik der Universität Göttingen (1927).
16. Zeitschrift für Physik 41, 48—50 (1927).
17. Verhandlungen des 2. internationalen Kongresses für technische Mechanik, Zürich 1626, S. 1—6; Orell Füßli Verlag, 1927.
18. Zeitschrift für technische Physik, 8. Jahrgang Nr. 9, 355—359 (1927).
19. A. Nádai: Der bildsame Zustand der Werkstoffe, Berlin, Julius Springer, 1927.
20. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 160, 347—354 (1927).
21. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 167, 173—182 (1927).
22. Zeitschrift für Metallkunde 19, 338—341 (1927).
23. Zeitschrift für Metallkunde 19, 82—84 (1927).
24. Zeitschrift für Metallkunde 18, 69—74 (1926).
25. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 146, 413—419 (1925).
26. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 146, 420—432 (1925).
27. Zeitschrift für Metallkunde 18, 105—111 (1926).

28. Zeitschrift für Metallkunde 18, 176—181 (1926).
29. Zeitschrift für Physik 43, 827—838 (1927).
30. Zeitschrift für Physik 40, 479—491 (1926).
31. Zeitschrift krystallographischer Mineralien 65, 615—631 (1927).
32. Zeitschrift für Metallkunde 19, 41—43 (1927).
33. Zeitschrift krystallographischer Mineralien 66, 108—119 (1927).
34. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 165, 41—45 (1927).
35. Mitteilungen aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung 9, 265 (1927).
36. Zeitschrift für technische Physik 8, 398—400 (1927).
37. Zeitschrift für technische Physik 8, 404—407 (1927).
38. Zeitschrift für Physik 41, 103—115 (1927).
39. Zeitschrift für Physik 41, 116—139 (1927).
40. Zeitschrift für Physik 45, 776—779 (1927).
41. Zeitschrift für Physik 42, 283—301 (1927).
42. Zeitschrift für Physik 41, 873—888 und 889—906 (1927).
43. Mitteinlugen des Materialprüfungsamtes (N. F.) 5, 105—106 (1927).
44. Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure 71, 577 (1927).
45. Zeitschrift für Metallkunde 19, 410—411 (1927).
46. Zeitschrift für Metallkunde 19, 90—93 (1927).
47. Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure 71, 1353—1357 (1927).
48. Zeitschrift für technische Physik 8, 132 (1927) und Naturwissenschaften 14, 1219—1223 (1927).
49. Zeitschrift für Metallkunde 19, 352—357 (1927).
50. Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure 71, 1511—1516 (1927).
51. Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure 69, 1547—1561 (1925).
52. Mitteilungen des Materialprüfungsamtes, Sonderheft, im Erscheinen.
53. Zeitschrift für Metallkunde 17, 225 ff. (1925).
54. Mining and Metallurgy 8, 454—460 (1927).
55. Zeitschrift für Elektrochemie 33, 406—423 (1927).
56. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 167, 21—39 (1927).
57. Mitteilungen des Kaiser Wilhelm-Instituts für Eisenforschung, Düsseldorf, Band 8, 171—179 (1927); Stahl und Eisen 46, 533.
58. Mitteilungen des Kaiser Wilhelm-Instituts für Eisenforschung, Düsseldorf, Band 9, 273—277 (1927).
59. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 164, 145—185 (1927).
60. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 164, 313—325 (1927).
61. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 166, 113—154 (1927).
62. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 167, 254—314 (1927).
63. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 167, 315—328 (1927).
64. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 161, 287—303 (1926).
65. Metall und Erz 1926, Heft 15, 1—12.
66. Mitteilung Nr. 105 der Wärmestelle des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, Düsseldorf.
67. Stahl und Eisen 47, 1816—1820 (1927).
68. Sprechsaal 61, 115—116 (1927).
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 162, 115—126 (1927).

Die Eigenschaften der metallischen Mischkatalysatoren und ihre Abhängigkeit von den chemischen Gleichgewichten

Rudolf Schenck

Dank reicher Förderung durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, konnte ich im vergangenen Jahre in einer Reihe von Abhandlungen die Ergebnisse systematischer Untersuchungen über die bei den Oxydations-, Reduktions- und Kohlungsreaktionen des Eisens auftretenden Gleichgewichte veröffentlichen[1]). Diese, mit einer großen Zahl von Mitarbeitern durchgeführten Arbeiten hatten zunächst das Ziel, die Bedingungen aufzufinden, unter denen bei verschiedenen Temperaturen unter einer Atmosphäre der beiden Gase Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd die Eisenoxyde, das Metall selbst oder seine Kohlungsprodukte unverändert bleiben, falls man die Atmosphäre nach bestimmten Volumverhältnissen der beiden reaktionsfähigen Gase zusammensetzt und diese Mischung unter bestimmte Drucke stellt. Ein räumliches Modell[2]) gestattet das Gesamtverhalten des Eisens und seiner Verbindungen zu beschreiben. Als Veränderliche wählten wir dabei außer der Temperatur das Mischungsverhältnis der beiden Gase, ausgedrückt durch die Prozente des vorhandenen Kohlenoxydes, und die Summe der Teildrucke der beiden Gase.

Zum Verständnis der folgenden Entwicklung genügt es, den Druck von einer Atmosphäre (760 mm) als herrschend anzunehmen und von Betrachtungen des Einflusses des Gasdruckes abzusehen. Dann erhalten wir anstelle des Raumgebildes eine ebene Zeichnung[3]), eine chemische Landkarte mit den Temperaturen als Längen-, den Kohlenoxydprozenten der aus Kohlenoxyd und Kohlendioxyd bestehenden Atmosphäre als Breitengrade. Aus ihr entnehmen wir das Vorhandensein von fünf verschiedenen Bezirken und die Lage ihrer gegenseitigen Grenzen. Jedem der Bezirke entspricht eine bestimmte Art von Bodenkörper, die sich als Endprodukt bildet, wenn man eine beliebig zusammengesetzte Eisensauerstoffverbindung oder Mischungen solcher mit oder ohne Karbid oder Eisenmetall allein genügend lange

Zeit der Einwirkung eines Gasstromes unter den Koordinatenbedingungen aussetzt (Abb. 1).

Zwei von den fünf Gebieten werden von einheitlichen festen chemischen Verbindungen, dem Eisenoxydoxydul oder Magnetit (Fe_3O_4) und dem Eisenkarbid (Fe_3C), dem sogenannten Zementit, eingenommen. In den drei anderen treten uns feste Lösungen variabler Zusammensetzung, Mischkristallphasen, entgegen; die erste baut sich aus Magnetit (Fe_3O_4) und Eisenoxydul (FeO) auf, die zweite stellt eine Lösung von Sauerstoff oder von Eisenoxyden im Eisenmetall

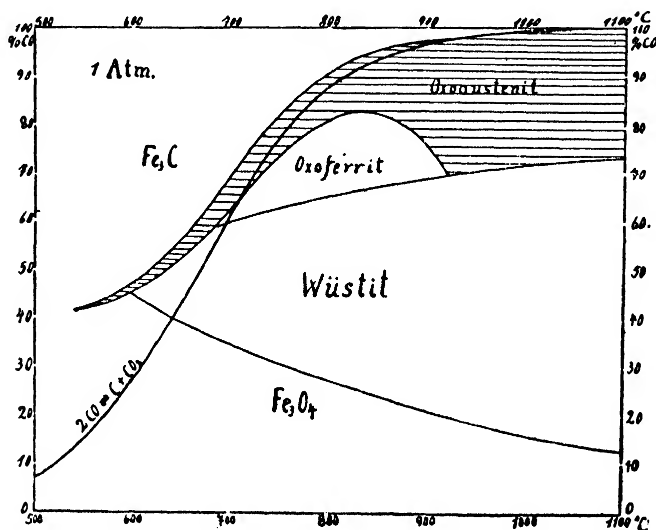


Abb. 1

dar und die dritte, ebenfalls von metallischem Charakter, enthält neben dem Metall gleichzeitig Oxyd und Karbid. Da es die Orientierung erleichtert, sind wir einem Brauche der Mineralogie und der Metallographie gefolgt und haben auch die drei Lösungsarten mit kurzen unmißverständlichen Namen belegt[4]). Die ersten nannten wir Wüstit, die zweite Oxoferrit und die dritte, ternäre, Oxoaustenit[5]), welche den mit metallographischen Dingen Vertrauten sofort die Beziehungen zum Ferrit und Austenit des sauerstofffreien Eisen-Kohlenstoffsystemes erkennen lassen.

Unter den Grenzlinienbedingungen können zwei, bei denen der Grenzenschnittpunkte drei Nachbarphasen unter der Atmosphäre der gasförmigen Oxyde des Kohlenstoffs nebeneinander existieren. Ein-

gehende experimentelle Untersuchung hat uns gelehrt, daß Grenzlinien und Grenzschnittpunkte sich durch Zusätze von geeigneten Fremdstoffen verschieben lassen. Da man bei metallurgischen Vorgängen der Kenntnis der Grenzen, nach denen man seine Arbeitsweise zu richten hat, wenn man zu bestimmten Erzeugnissen gelangen will, bedarf, so hat an der Möglichkeit von Lagenänderungen in erster Linie der Hüttenmann ein Interesse. In der Tat spielen silikathaltige Schlacken, Zuschläge von Kalk und Tonerde und die durch ihre Mitwirkung bedingten Verschiebungen im Hüttenwesen eine wichtige Rolle, und beeinflussen die Beschaffenheit des zu gewinnenden Metalles in ganz hervorragendem Maße.

Bei der Erforschung dieser Zusammenhänge handelt es sich danach um die Herbeibringung von Bausteinen für die wissenschaftliche Grundlegung der chemischen Metallurgie, um einen Teil der großen Wissenschaftsaufgaben im Bereiche der nationalen Wirtschaft, für welche die Organe des Reiches der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft erhebliche Mittel zur Verfügung gestellt haben.

Die Beobachtungen über die Verschiebung der obenerwähnten Grenzen und der chemischen Gleichgewichte beim Eisen haben aber noch ein weiteres Ergebnis geliefert, sie haben uns neue Tatsachen kennen gelehrt und neue Erkenntnisse gebracht, welche aus dem engeren Kreise der Metallurgie hinausführen in das Gebiet der allgemeinen Chemie. Es haben sich Fäden aufdecken lassen, welche von den Metallgleichgewichten hinüberleiten zu den heterogenen metallischen Katalysatoren, den Heinzelmännchen der modernen chemischen Großindustrie, mag sie Kontaktschwefelsäure, Ammoniak, synthetischen Holzgeist und manch anderen Stoff herstellen, oder aus Kohle und Wasserstoff Benzin und andere Mineralöle erzeugen. In das geheimnisvolle Wesen der gemischten Katalysatoren hat die Metallforschung hineinzuleuchten und damit voraussichtlich auch der allgemeinen Chemie einen Dienst zu leisten vermocht.

Ehe wir uns den Katalysatorenproblemen zuwenden, wollen wir uns mit den Versuchsergebnissen vertraut machen, welche uns ganz von selbst in neue Forschungsgebiete hineingeführt haben.

Die Verschiebung der Gleichgewichte durch fremde Zusätze.

Die erste Reihe von Untersuchungen, welche wir den im Vorjahre veröffentlichten folgen ließen, hatte sich mit der kohlenstofffreien aber

oxydhaltigen metallischen Phase, dem Oxoferrit, und der Aufnahmefähigkeit des festen Eisens für Sauerstoff bzw. Eisenoxyde zu beschäftigen. Den Anstoß dazu gab eine wissenschaftliche Diskussion[6]) über die großen Unterschiede, welche zwei voneinander unabhängige Untersuchungsmethoden hinsichtlich der Löslichkeit von Sauerstoff im Eisen lieferten. Die thermische Analyse, deren sich mehrere Forscher bedienten, um einen Einblick in das System Eisensauerstoff zu erhalten, ergab nach einer zusammenfassenden Darstellung des gesamten Beobachtungsmaterials durch die schwedischen Forscher C. Benedicks[7]) und H. Löfquist Sauerstofflöslichkeiten in der Größenordnung von 0,05%, während die Methode des vorsichtigen reduktiven Abbaus des Eisenoxydes mit Kohlenmonoxyd oder Wasserstoff dem japanischen Forscher A. Matsubara[8]), den Amerikanern E. D. Eastmann[9]) und R. M. Evans sowie mir[10]) und meinen Mitarbeitern fünfzigfache und noch höhere Beträge für die Löslichkeit lieferte. Die Münsterschen[10]) Versuche waren mit besonders guten Hilfsmitteln bei sieben verschiedenen, in Abständen von 50° und 100°, in den Grenzen von 600° bis 1100° sich bewegenden, Temperaturen durchgeführt worden und hatten die Aufstellung eines Eisen-Sauerstoffzustanddiagrammes gestattet, welches über die Bildung und Entmischung der Oxoferrit- und der Wüstitphase Auskunft gibt und die Abhängigkeit der Oxydlöslichkeit von der Temperatur zeigt.

Zur Aufklärung des Widerspruches wurde von Th. Dingmann und mir[6]) ein neuer Weg eingeschlagen. In silbernen Geräten, welche weder mit Eisen noch mit Eisenoxydul reagieren, stellten wir bei 700° und 800° fest, wieviel Sauerstoff sorgfältig reduziertes reines Eisen aufzunehmen vermag, bis die in Abb. 1 gezeichnete Oxoferrit-Wüstitgrenze erreicht wird. Zu diesem Zwecke ließen wir auf das Metall kleine genau bestimmte Kohlensäuremengen portionsweise einwirken bis zur Erreichung der jeweiligen Endlagen. Dann wurde die Menge des gebildeten Kohlenmonoxydes bzw. der noch vorhandenen Kohlensäure bestimmt. Daraus ergibt sich einerseits die Menge des Sauerstoffs, welche das Metall aus dem Kohlendioxyd aufgenommen hat und andererseits der Punkt auf den isothermen Längengraden unserer chemischen Landkarte, welcher zeigt, wie weit die Reaktionsendlage nach Aufgabe der Kohlensäureportion noch von der Oxoferrit-Wüstitgrenze entfernt ist, welcher wir uns bei jeder neuen Gasaufgabe von oben her nähern. Unsere Versuchsergebnisse haben wir in einem Schaubild (Abb. 2) zusammengestellt, dessen Ordinaten die von dem Metall

aufgenommenen Sauerstoffmengen in auf den festen Stoff bezogenen Prozenten, dessen Abszissen die Prozente des bei Beendigung der Gasumsetzung in der Endatmosphäre noch enthaltenen Kohlendioxydes angeben. Die Einwirkung der ersten Kohlensäuremengen führt also weit in das Oxoferritgebiet hinein, erst nach den späteren landet man an der gesuchten Grenze. Daraus ergibt sich ein beträchtliches Lösungsvermögen des Metalles für Sauerstoff, und zwar von der gleichen Größenordnung, wie sie aus dem reduktiven Abbau der Eisenoxyde hervorgeht. Daher dürfen wir die hohen Werte der Löslichkeit als gesichert ansehen.

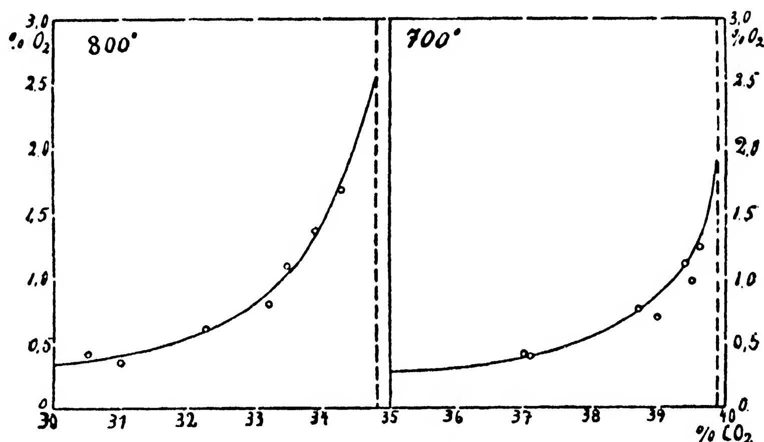


Abb. 2

Auch Wasserdampf hätte sich zur Durchführung dieser Oxydationsversuche verwenden lassen. Experimentell bequemer ist die Oxydation des Metalles durch Kohlendioxyd, praktisch bedeutsamer die Einwirkung von Wasserdampf auf Eisen, namentlich in der heutigen Zeit, in der die Technik zur Verwendung immer höherer Dampfdrucke, immer heißeren Dampfes in den Kesseln und Dampfrohren, immer heißeren Wassers in den Kesseln übergeht. Es unterliegt keinem Zweifel, daß sehr heißes Wasser auf flußeiserne Kessel und Rohre oxydierend einwirkt und daß, wenn die Temperatur genügend hoch ist, Eisenoxyde in das Metall hineindiffundieren, denn Diffusion und die Möglichkeit, feste Lösungen zu bilden, gehören auf das engste zusammen. Bei Außerbetriebsetzung und Abkühlung tritt Entmischung und Zerfall des Oxoferrits ein, und die ausgeschiedenen feinen Oxydmengen setzen

die Festigkeitseigenschaften der Metallwandungen herab. Diese Korrosionswirkungen haben eine erhebliche Bedeutung und gewiß auch die Mittel, sie herabzumindern.

Die Löslichkeit läßt sich häufig durch Zusätze zum Metall beeinflussen, welche selbst mit ihm Mischkristalle zu bilden vermögen. Dieser Erfahrung folgend, haben wir von zwei Eisenpräparaten das eine mit 4% Kupfer, das andere mit 4% Nickel legiert, indem wir die Nitrate von Eisen und Zusatzmaterial in wäßriger Lösung mischten und die zur Trockne gedampfte Mischung durch Glühen in Oxyd verwandelten, welches fein gepulvert und durch sorgfältiges vielstündiges Reduzieren im Wasserstoffstrom in Metall verwandelt wurde. In der Meßaparatur sind die Legierungen noch einmal nachreduziert, durch Erhitzen im Hochvakuum auf 850° von etwa gelöstem Wasserstoff befreit und dann ähnlich wie das reine Metall mit Kohlendioxydportionen bis zur Einstellung der jeweiligen Ruhelage oxydiert worden. Die Löslichkeit des Sauerstoffs erweist sich hier als wesentlich geringer als bei den unlegierten Präparaten. Der Übergang zu konstanten, bei weiteren Kohlendioxydzugaben nicht mehr veränderlichen Grenzwerten erfolgt, nachdem die Kupferlegierung ungefähr 0,5%, die Nickellegierung 0,6% Sauerstoff aufgenommen hat. Reines Eisen erreicht unter gleichen Verhältnissen eine Sättigungskonzentration von 2,6%. Die legierten Metalle zeigen also eine wesentlich geringere Aufnahmefähigkeit für Oxyde und damit eine geringere Korrodierbarkeit.

Die graphische Wiedergabe der Versuchsergebnisse sehen wir in Abb. 3. Ihr entnehmen wir außer der Größe der Sauerstoffaufnahmefähigkeit eine Verschiebung der Wüstit-Metallgrenze von 32% CO_2, 68% CO beim reinen Eisen nach 34,8% CO_2, 65,2% CO beim Nickel und 34,4% CO_2, 65,6% CO beim Kupferzusatz (Temperatur 850°). Es genügen also zur Reduktion kleinere Kohlenoxydkonzentrationen als beim Eisen (Oxoferrit) allein, d. h. das Metall ist durch das Legieren etwas edler geworden, das Wüstitgebiet ein wenig eingeengt.

Die praktische Folgerung aus diesen Tatsachen ist die, daß man die Schädigung des Kessel- und Dampfrohrenmaterials durch Wasser und Dampf wesentlich vermindern kann, wenn man an Stelle von gewöhnlichem Flußeisen mit Kupfer oder Nickel legiertes verwendet.

In für uns zunächst schmerzlicher Weise sind wir mit den Beeinflussungen unserer Grenzlinien und Gleichgewichte durch nichtmetal-

lische Fremdstoffe in Berührung gekommen, als wir unsere Versuche in Magnesiumoxydgeräten[11]) durchführten und das Eisenmetall zur Erzielung feinerer Verteilung und größerer Reaktionsfähigkeit auf Magnesiumoxyd niederschlugen. Scheinbar neue Gleichgewichtslagen, welche das Vorhandensein bisher unbekannter Suboxyde vorspiegelten, in anderen Fällen widerspruchsvolle und unsichere Gleichgewichtseinstellungen, haben uns große Schwierigkeiten bereitet, uns lange im Kreise herumgeführt und uns gezwungen, in monatelanger mühevoller Arbeit gewonnene Beobachtungen zu verwerfen, bis wir bei einem mehr zufälligen Wechsel des Gerätematerials, beim Übergang von Magnesia- zu Aloska- und Aluminiumoxydschiffchen bemerkten,

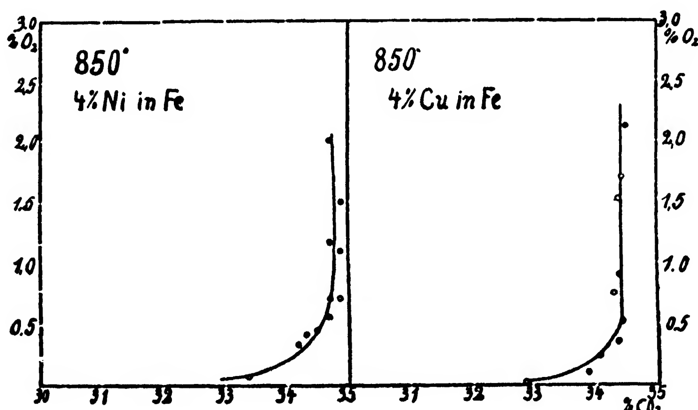


Abb. 3

daß das Magnesiumoxyd die Quelle und Ursache aller Störungen war. Von diesem Augenblick an waren wir geborgen; verhältnismäßig rasch ließ sich die Grenzbestimmung des durch Fremdstoffe ungestörten Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff-Systemes, die Festlegung des Raummodelles und der chemischen Landkarte für Atmosphärendruck erledigen und damit das zunächst gesteckte Ziel erreichen.

Aus der Erkenntnis der Störungen, für deren Auftreten bei unseren Versuchen wir jetzt dankbar sind, erwuchs uns die Verpflichtung, ihnen näher nachzugehen und ihr Wesen zu ergründen. Durch ganz systematische Forschungen ist diese Aufgabe gelöst worden, indem wir in genau definierten innigen Mischungen von Eisen- und Magnesiumoxyd verschiedenen Mischungsverhältnissen bei bestimmten konstanten Temperaturen (650° und 800°), in der bei der Festlegung der Grenz-

lagen und Grenzzusammensetzungen von Oxoferrit und Wüstit bewährten Weise das Eisenoxyd mit kleinen Kohlenoxydportionen nach und nach reduktiv abbauten und die dabei erhaltenen Abbauwege, welche einen Einblick in das chemische Geschehen gewähren, mit denen des ungemischten Eisenoxydes verglichen.

Die innige Mischung der Oxyde wurde in derselben Weise aus den gemeinsam in Wasser gelösten Nitraten durch Eindampfen und Glühen erzielt wie bei den obenerwähnten zur Herstellung der Kupfer-Eisen- und Nickel-Eisenlegierungen verwendeten Oxydmischungen; wir benutzten Verhältnisse $Fe_2O_3 : 11\,MgO$ und $2\,Fe_2O_3 : MgO$, um möglichst extreme Zusammensetzungen zu erhalten.

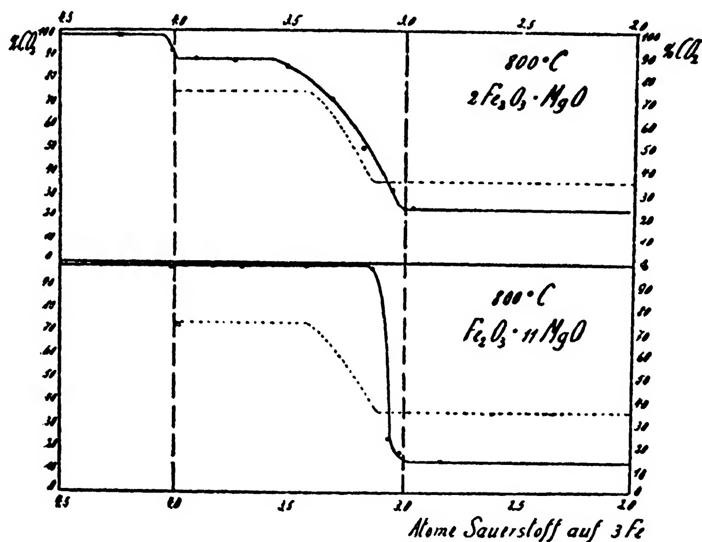


Abb. 4

Vor der Verwendung haben wir sie im Sauerstoffstrom nachgeglüht. Die von Herrn Dr. W. Ebert[12]) durchgeführten Versuche der stufenweisen Sauerstoffentziehung durch Reduktion mit Kohlenoxyd, ergaben das in Abb. 4 dargestellte Bild.

Die senkrechten gestrichelten Linien zeigen uns die Stellen an, bei denen das Verhältnis 3 Fe : 4 O und 3 Fe : 3 O, den Verbindungen Fe_3O_4 und FeO entsprechend, beim Abbau erreicht wird. Der feingestrichelte, von links nach rechts verlaufende Kurvenzug ist der Abbauweg des reinen Eisenoxydes, der ausgezogene der der Magnesiumoxyd enthaltenden Präparate. Die horizontalen Kurvenstücke, bei

denen das am Schlusse der Umsetzung von Kohlenoxyd und Präparat erreichte Verhältnis von Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd während einer Reihe von Gaszugaben konstant bleibt, entsprechen der Anwesenheit von zwei eisenhaltigen Bodenphasen und damit Punkten der Grenzlinien unserer chemischen Karte (Abb. 1).

Der Vergleich der magnesiafreien und der magnesiahaltigen Präparate ergibt kräftige, von dem Mischungsverhältnis der beiden Oxyde abhängige Unterschiede. Bei Vorhandensein von wenig Eisenoxyd verläuft der Abbau in dem Fe_3O_4-Wüstitraume der Zeichnung bei sehr viel höheren Kohlendioxydkonzentrationen als bei Abwesenheit von Magnesiumoxyd, um kurz vor dem Erreichen des Oxydulpunktes schroff abzusinken, weit unter die Wüstit-Oxoferrithorizontale. Bei dem eisenreichen Präparat zeigt sich die gleiche Erscheinung, nur weniger kräftig. Es ist nicht schwer, über die Gründe dieser Abweichungen Auskunft zu geben. Der Stoff, welcher beim Glühen von Eisenoxyd mit Magnesiumoxyd gebildet wird, ist die Verbindung $MgO . Fe_2O_3$, ein Spinell, welcher durch kleine Kohlenoxydmengen unter Überschlagung des Oxydoxyduls $FeO . Fe_2O_3$ direkt in Eisenoxydul überführt wird. Eisenoxydul aber bildet mit Magnesiumoxyd isomorphe Mischungen, die ihrerseits zu Oxoferrit reduziert werden. Dazu bedarf es aber höherer Kohlenoxydkonzentrationen als bei der Reduktion des magnesiafreien Wüstits, dessen Hauptbestandteil Eisenoxydul ist.

Auch bei dem eisenreicheren Präparate spielt der Magnesia-Eisenspinell eine Rolle; der Eisenüberschuß aber bedingt, daß er nicht als reine Phase auftritt. Er ist mit dem Magnetit Fe_3O_4, der bekanntlich ebenfalls in die Spinellreihe gehört, isomorph und bildet mit diesem Mischkristalle. Das Vorhandensein einer horizontalen Strecke macht es wahrscheinlich, daß die Mischbarkeit der beiden Spinelle $MgO . Fe_2O_3$ und $FeO . Fe_2O_3$ keine vollständige, sondern eine beschränkte ist. Zur genauen Entscheidung dieser Frage würde es der Durchmessung von Mischungen bedürfen, deren Mischungsverhältnis zwischen denen der untersuchten liegt, und der eingehenden phasentheoretischen Untersuchung, welche sich bei einem aus vier Komponenten aufgebauten Systeme nicht ganz einfach gestaltet.

Dagegen ist die gegenseitige Löslichkeit von Eisenoxydul und Magnesiumoxyd eine sehr weitgehende, der Einfluß des Magnesiumoxydes auf die Lage der Wüstit-Oxoferrithorizontalen rechts von der FeO-Vertikalen unverkennbar. In beiden Fällen macht die Gegenwart

von Magnesia das Eisenmetall in meßbarer Weise unedler, durch geringere Kohlendioxydkonzentrationen der Monoxyd-Dioxydatmosphäre oxydierbarer.

Nach der Untersuchung der Magnesiaeinflüsse haben wir uns dem Studium der Beeinflussung durch andere Oxyde, insbesondere der hüttenmännisch wichtigen zugewandt. Kalk und Tonerde, die bekannten „Zuschläge" kamen in erster Linie in Frage, aus theoretischen Gründen wurde auch das Zinkoxyd mit in den Kreis der Untersuchungen einbezogen.

Die Messungen über die Beeinflussung der Eisenoxydreduktion durch Kalk und Tonerde führte Herr Franz, die über die durch Zinkoxyd Herr Willecke aus. Bei den Kalkuntersuchungen mußte die Meßtemperatur in Gebiete gelegt werden, in denen unter Atmosphärendruck Störungen durch Kalziumkarbonatbildung mit Sicherheit ausgeschlossen waren. Wir wählten 900°, die gleiche Temperatur wurde auch bei den Tonerdemischungen benutzt, um eine genügend große Reaktionsgeschwindigkeit zu erzielen. Beim Zinkoxyd dagegen mußte die Temperatur möglichst tief gehalten werden, um die Reduktion des Zinkoxydes zu Metall hintanzuhalten, die aber trotz des Hinuntergehens auf 700° nicht ganz zu vermeiden gewesen ist.

Die drei Oxyde wurden in je drei verschiedenen Mischungsverhältnissen mit Eisenoxyd untersucht, und zwar übereinstimmend Fe_2O_3 : Zusatzoxyd in den Verhältnissen 1 : 10, 1 : 2 und 1 : 0,5. Die Abbaukurven sind in den Bildern 5, 6 und 7 wiedergegeben.

Diese Schaubilder gewähren uns einen tiefen Einblick in das chemische Geschehen bei der Wechselwirkung zwischen der reduzierenden Gasatmosphäre und Eisenoxyden bei Anwesenheit der genannten Oxyde. Wir begegnen erheblichen Verschiebungen der Gleichgewichtslagen und Reaktionsgrenzen und vermögen uns über ihre Ursachen Auskunft zu geben.

Bei Vorhandensein eines großen Zinkoxydüberschusses (Abb. 5, I) wird die Reduktionsgrenze bei 71% Kohlendioxyd und 29% Kohlenmonoxyd gefunden. Sie ist als Horizontale weit in das Gebiet, in dem wir bei dem Abbau unvermischten Eisenoxydes dem Bodenkörperpaare Wüstit-Oxoferrit zu begegnen pflegen, zu verfolgen. Die hohen Kohlendioxydgehalte der Gleichgewichtsatmosphäre aber lassen ohne weiteres ein Auftreten der genannten Bodenphasen nicht zu, und es war zweifelhaft, ob bei der Reduktion der Mischung $Fe_2O_3 + 10\,ZnO$ allein das Eisenoxyd und die bei seinem Abbau auftretenden Stoffe

beteiligt waren. Beim Öffnen des Reaktionsrohres nach Versuchsbeendigung war zu sehen, daß bei der Umsetzung metallisches Zink gebildet worden ist. An den kühleren Stellen des Rohres hatte sich Zinkstaub abgesetzt; in der Gleichgewichtsatmosphäre ist also außer Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd auch Zinkdampf enthalten. Wir haben es also mit ganz anderen als den früher beobachteten Gleichgewichten zu tun.

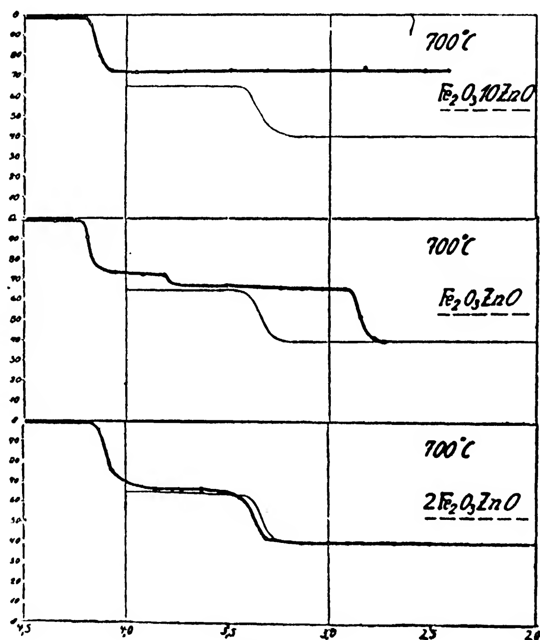


Abb. 5

Der horizontale Verlauf zeigt uns, daß ein bivariantes System vorliegt, und die Phasenregel fordert für das aus den 4 Komponenten (Eisen, Zink, Sauerstoff und Kohlenstoff) bestehende Gleichgewichtssystem die gleichzeitige Anwesenheit von drei Bodenphasen. Die eine von ihnen ist mit Sicherheit das im Überschuß vorhandene Zinkoxyd. Möglich sind daneben von eisenhaltigen Bodenphasen ein Zinkspinell von der Zusammensetzung $ZnO \cdot Fe_2O_3$, ferner Eisenoxydoxydul und Wüstit, wobei mit der Möglichkeit von Mischkristallen zwischen $ZnO \cdot Fe_2O_3$ und Fe_3O_4 gerechnet werden muß. Eine Angabe über die wirklich vorliegenden Bodenphasen ist uns aber nicht ohne besondere Untersuchungen möglich.

Mit zunehmendem Gehalt der Gemenge an Eisenoxyd tritt der Einfluß des Zinkoxydes mehr und mehr zurück. Bei dem eisenreichsten $2\,Fe_2O_3 + ZnO$ ist er überhaupt nicht mehr zu erkennen. Insbesondere verlegt Zinkoxyd die Wüstit-Oxoferritgrenze nicht, die Fähigkeit des Eisenoxyduls, mit Zinkoxyd Mischkristalle oder feste Lösungen zu bilden, ist also, auf der Seite hoher Eisenoxydulkonzentrationen wenigstens, nicht nachweisbar im Gegensatz zu der Sachlage beim Magnesiumoxyd.

Ganze andere Bilder liefern die Eisenoxyd-Calciumoxyd-

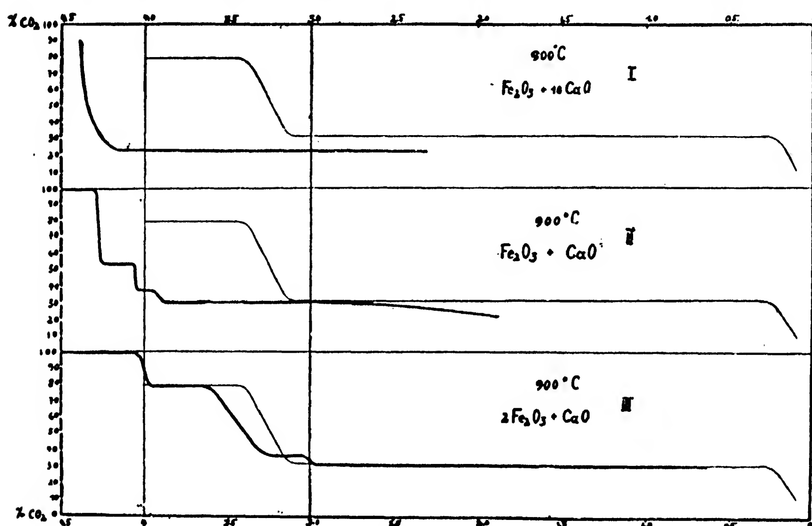


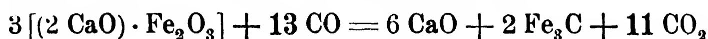
Abb. 6

gemenge (Abb. 6). Durch Sosman[13]) und Merwin sind wir über das Zustandsdiagramm $Fe_2O_3 — CaO$ unterrichtet und wissen von der Existenz zweier Calciumferrite $CaO \cdot Fe_2O_3$ und $2\,CaO \cdot Fe_2O_3$ bei höheren Temperaturen. Über die Richtung, in der ihre Reduktion verläuft, aber war noch nichts bekannt. Zu unserer Überraschung sehen wir, daß bei großem Kalküberschuß (Abb. 6, I), also bei Anwesenheit des Dicalciumferrites, bereits in den allerersten Abbaustadien Gleichgewichtslagen mit sehr hohen Kohlenoxydkonzentrationen auftreten, daß also die Reduktion des Dicalciumferrites nur sehr schwer durchführbar ist und nicht über die üblichen Zwischenstufen, sondern direkt zur metallischen Phase führt. Die Umsetzungsgleichung ist die folgende:



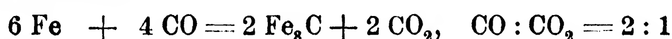
$$(2\,CaO) \cdot Fe_2O_3 + 3\,CO = 2\,CaO + 2\,Fe + 3\,CO_2.$$

Beim Auflösen der Reaktionsprodukte in verdünnter Salzsäure wird, schon ehe der Abbau die FeO-Grenze erreicht hat, Wasserstoff entwickelt, und dieser riecht deutlich nach Kohlenwasserstoffen, so daß in der metallischen Phase Karbid enthalten sein muß. Die Karbidbildung müßte in einer Gasabsorption, in einer Druckverminderung des Reaktionsgases, zum Ausdruck kommen. Der Betrag der Absorption ist aber nur klein, höchstens 1% des Gasdruckes. Daß er nicht groß sein kann, zeigt erstens die stöchiometrische Beziehung:

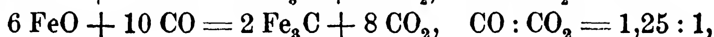


$$3\,[(2\,CaO)\cdot Fe_2O_3] + 13\,CO = 6\,CaO + 2\,Fe_3C + 11\,CO_2$$

und ein Blick auf die Abb. 1. Die chemische Landkarte gibt uns an, daß wir uns bei 900° und unter einer Atmosphäre von 22% Kohlendioxyd und 78% Kohlenmonoxyd im Oxoaustenitgebiete befinden, im Gebiete einer L ö s u n g des Karbides in sauerstoffhaltigem Eisen, daß also Reduktion und Karbidbildung nebeneinander hergehen, wobei die Reduktion überwiegt. Es wird also nur wenig Karbid gebildet, und zudem ist die Karbidentstehung aus Fe_2O_3 bzw. Ferriten mit einer sehr viel kleineren Druckverminderung verbunden als die aus dem Eisenoxydul FeO oder aus dem Metall selbst. Es gelten nämlich die Beziehungen:



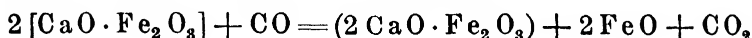
$$6\,Fe + 4\,CO = 2\,Fe_3C + 2\,CO_2, \quad CO : CO_2 = 2 : 1$$



$$6\,FeO + 10\,CO = 2\,Fe_3C + 8\,CO_2, \quad CO : CO_2 = 1{,}25 : 1,$$

während der direkte Übergang von Fe_2O_3 in Karbid das Verhältnis 1,19 : 1 liefert.

Bei dem Gemenge $Fe_2O_3 + CaO$ (Abb. 6, II) wird nach weitgehender Reduktion dieselbe Endlage erreicht, wie bei den Präparaten mit Kalküberschuß. Vorher aber werden mehrere Stufen passiert, welche mit dem Übergange des kalkärmeren Ferrites in den kalkreicheren und in Oxydul im offenbaren Zusammenhange stehen, d. h. dem durch die folgende Formel beschriebenen Vorgange:



$$2\,[CaO\cdot Fe_2O_3] + CO = (2\,CaO\cdot Fe_2O_3) + 2\,FeO + CO_2$$

Diesem Gleichgewichte entspricht bei 900° eine Zusammensetzung der Gleichgewichtsatmosphäre 40% CO_2, 60% CO. Die auf dem mittleren Abbaubild II ($Fe_2O_3 + CaO$) auftretende obere Gleichgewichtsstufe, welche in I und III nicht wiederkehrt, ist noch nicht geklärt; es bedarf dazu der Einschaltung von Gemengen noch anderer Zusammensetzung.

Aus den Teilbildern II und III können wir die wichtige Tatsache entnehmen, daß das Wüstit-Oxoferritgleichgewicht auch in Gegen-

wart kleiner Kalkmengen auftreten kann. Eisenoxydul bzw. Wüstit sind leichter zu der metallischen Bodenphase reduzierbar als der Ferrit $2CaO \cdot Fe_2O_3$, und es beeinflußt der letztere die Wüstitphase nicht.

Das Aluminiumoxyd verschiebt die Eisengleichgewichte ebenfalls in charakteristischer Weise (vgl. Abb. 7). Befindet es sich im Überschusse, so ist keine einzige der in das Bild schwach gestrichelt eingezeichneten Lagen des ungestörten Eisenoxydabbaues mehr festzu-

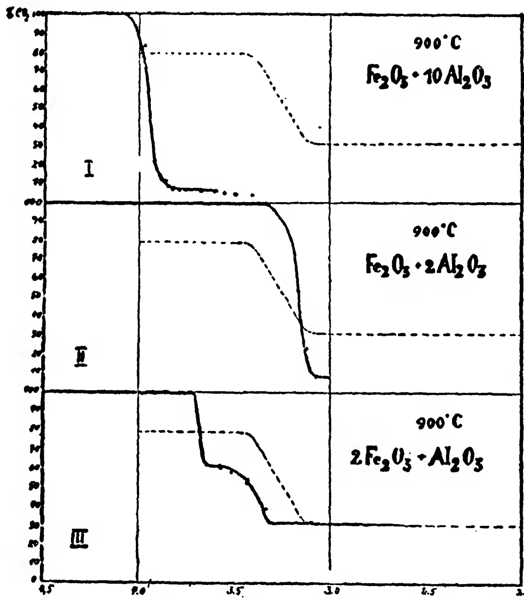


Abb. 7

stellen (Abb. 7, I und II); erst bei Eisenoxydüberschuß (Abb. 7, III) tritt die Wüstit-Oxoferritgrenze wieder in die Erscheinung, und gleichzeitig wird da, wo man sonst das Gleichgewicht Fe_3O_4-Wüstit beobachtet, eine nach der Seite niedrigerer Kohlendioxydkonzentrationen verschobene Gleichgewichtsstufe bemerkbar.

Die Teilbilder 7, I und II erfordern eine etwas eingehendere Behandlung, um zu erfahren, welche Bodenphasen in den verschiedenen Abschnitten des Abbaukurvenzuges zugegen sind. Das erste bei 100% Kohlendioxyd verlaufene Stück ist um so kürzer, je mehr Aluminiumoxyd in der Mischung vorhanden ist. Es handelt sich dabei gar nicht um eine eigentliche durch bivariante Gleichgewichte hervor-

gebrachte Horizontale, sondern um ein Kurvenstück, längs dessen praktisch völlige Oxydation des Kohlenoxydes zu Kohlendioxyd eintritt. Bei den anfänglich hohen Sauerstofftensionen der Eisenoxydgemenge sind die wirklichen Gleichgewichtslagen nicht mehr analytisch feststellbar. Die Möglichkeit der analytischen Charakterisierung tritt erst ein, wenn ein nicht zu geringer Teil des Eisenoxydes reduziert ist. In den Bildern macht sich das durch das Abbiegen in einen schroff abfallenden Kurvenzug bemerkbar; der Verlauf dieser Zweige in I und II deckt sich nahezu vollständig. Sein Aussehen verrät uns, daß an den ihm entsprechenden Gleichgewichten Lösungsphasen beteiligt sein müssen.

Wir haben uns genau wie bei der Besprechung des Systems Eisenoxyd-Calciumoxyd zu vergegenwärtigen, daß wir es phasentheoretisch wieder mit einem Vierkomponentensystem zu tun haben, und daß bei solchen zum Zustandekommen, isotherm durch einen geneigten Kurvenzug charakterisierter, trivarianter Gleichgewichte außer der Gasphase zwei feste Bodenphasen notwendig sind. Die in ihrer Zusammensetzung variable feste Phase stellt offenbar verdünntere Mischkristalle von Eisenoxyd in Aluminiumoxyd dar. Der zweite feste Bodenkörper wird wahrscheinlich aus dem durch Reduktion der Eisenoxyd-Aluminiumoxydmischkristalle zugänglichen Spinelle $FeO . Al_2O_3$ bestehen. Wir sind uns klar darüber, daß diese Annahme so lange eine Hypothese bleibt, bis der Nachweis dieser Phase auf röntgenanalytischem Wege erbracht worden ist. Untersuchungen darüber sind in Angriff genommen.

Wenn der Kurvenzug bei fortschreitender Sauerstoffentziehung bei der Ordinate 8% Kohlendioxyd anlangt, biegt sie plötzlich zu einer Horizontale ab, und es bildet sich ein bivariantes Gleichgewicht mit drei Bodenphasen aus. Die neue Phase besteht genau wie bei der Reduktion des Ferrites $2 CaO . Fe_2O_3$ aus Oxoaustenit, beim Auflösen in Salzsäure liefert sie nach Kohlenwasserstoffen riechenden Wasserstoff.

Bei Anwesenheit eines Eisenoxydüberschusses (Abb. 7, III) scheint in dem Mittelfelde die eine der beiden festen Phasen, welche vor der metallischen auftreten, eine Wandlung zu erfahren. An dem Zustandekommen des zweiten Bogens ist sicher Wüstit beteiligt, an dem ersten abfallenden Zweig wahrscheinlich Mischkristalle von Fe_3O_4 und $FeO . Al_2O_3$. Beide sind ja Spinelle von ähnlicher kristallographischen Konstitution. Sie werden jeweilig begleitet von der Mischkristallphase Al_2O_3 — Fe_2O_3.

Die verschiedenen fremden Oxyde beeinflussen also die Eisengleichgewichte in sehr verschiedenartiger Weise. Die Gründe dafür liegen in der Mannigfaltigkeit der chemischen und physikalischen Reaktionen zwischen den Eisenoxyden und den Zusatzoxyden. Durch sie entstehen neuartige eisenhaltige Phasen, welche naturgemäß ganz andere Gleichgewichtseinstellungen liefern als die bei der Reduktion reinen Eisenoxydes auftretenden.

Die neuartigen Phasen oder Bodenkörper können aus Verbindungen bestehen; von solchen sind uns die Ferrite MgO . Fe_2O_3 und CaO . Fe_2O_3, welche zu den Spinellen gerechnet werden können, und

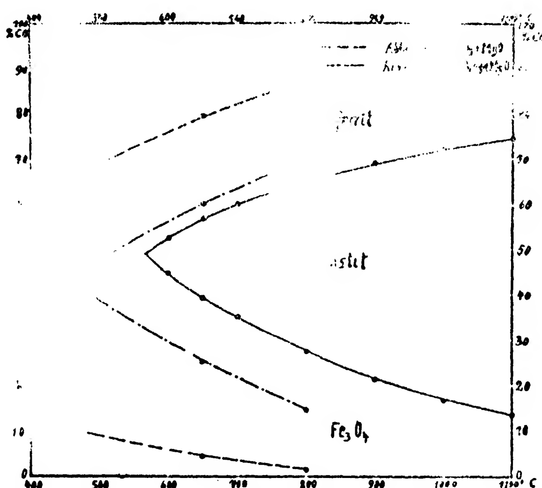


Abb. 8

das ganz anders zusammengesetzte 2 CaO . Fe_2O_3 begegnet. Wahrscheinlich ist auch das Auftreten des Spinells FeO . Al_2O_3, welcher dem Chromeisenstein FeO . Cr_2O_3 entsprechen würde.

Ganz eigenartige Verhältnisse zeigen sich bei den Systemen Fe_2O_3 — Al_2O_3 einerseits und FeO — MgO andererseits. In beiden Fällen bilden sich Mischkristalle, namentlich der zweite ist sehr lehrreich. Schon verhältnismäßig kleine Magnesiumoxydzusätze bedingen meßbare Verschiebungen der Wüstit-Oxoferritgrenze nach der Seite geringerer Kohlendioxyd- und höherer Kohlenmonoxydprozente. Je mehr Magnesiumoxyd dem Eisenoxydul zugemischt ist, um so schwieriger wird es reduzierbar, um so leichter das in dem Magnesiumoxyd verteilte Eisenmetall oxydierbar. Gegenwart von Magnesiumoxyd

in inniger Mischung macht das Eisenmetall also unedler, als es im normalen Zustande ist.

Den Einfluß des Magnesiumoxydgehaltes auf die Lage der Grenzen der metallischen Phase (Oxoferrit) gegen die Wüstit(FeO)-Phase und der letzteren gegen das Eisenoxydoxydul zeigt uns das schematische Bild Abb. 8.

Für das Unedlerwerden des Metalls könnten mehrere Gründe bestehen. Wir haben oben gesehen, daß das metallische Eisen Eisenoxyde löst. Wenn es an ein Medium grenzt, welches ebenfalls Eisenoxyde aufzunehmen vermag, besteht die Möglichkeit der Diffusion und der Verarmung des metallischen Bodenkörpers an Oxyd bzw. Sauerstoff. Dieser Umstand ist der erste, der eine Aktivitätsänderung des Eisens herbeiführen könnte.

Aber auch wenn das Metall eine Aufnahmefähigkeit für Oxyde nicht besitzen würde, ist eine Erhöhung der chemischen Aktivität denkbar, nämlich wenn es nicht zu dem konzentrierten Oxydul, sondern zu einer Lösung desselben in einem anderen Medium oxydiert werden kann. In der Theorie der galvanischen Ketten spielt der Gedanke der Beeinflussung des chemischen Potentiales der Metalle durch die Konzentration der umspülenden Ionenlösung bekanntlich eine große Rolle. Bei der weitgehenden Ähnlichkeit der Mischkristalle mit festen Lösungen darf man auch bei Systemen, in denen eine Wechselwirkung zwischen dem Metall und einer festen Lösung seines Oxydes in einem oxydischen Medium stattfinden kann, ähnliche Verschiebungen der chemischen Triebkräfte erwarten.

Drittens endlich haben wir an die besonderen Verhältnisse zu denken, unter denen sich ein Metall befindet, welches man durch Reduktion eines in ein nicht reduzierbares Gitter eingebauten reduzierbaren Oxydes erhält. Das Metall ist in solchen Systemen bei genügender Verdünnung atomar zerteilt, und es ist sicher, daß man da sehr merkwürdigen physikalischen Phänomenen und Abweichungen vom normalen chemischen Verhalten der kompakten Metalle begegnen muß.

Diese Gedankengänge haben uns veranlaßt, zu prüfen, in welcher Weise die Affinitätsverhältnisse von Metallen, die keine meßbare Aufnahmefähigkeit für ihre Oxyde zeigen, verändert werden, wenn man ihre Oxyde innig mit Magnesiumoxyd in der bekannten Weise mischt und sie mit Wasserstoff zu Metall reduziert. Wir haben für diese

Versuche die verhältnismäßig edlen Metalle Nickel und Kobalt gewählt, deren Oxydule mit Magnesiumoxyd isomorph sind.

Zunächst mußte das Oxydaufnahmevermögen von unvermischtem, feinst verteilten, chemisch reinen, vor allem eisenfreien Nickel und Kobalt festgestellt werden, in der gleichen Weise wie es für das Eisen ermittelt worden war. Das peinlich mit Wasserstoff erschöpfend reduzierte Metall wurde durch Erhitzen im Hochvakuum auf 600° von jeder Spur gelösten Wasserstoffs befreit und dann bei konstanter Temperatur mit kleinen gemessenen Kohlensäureportionen mehrere Tage lang behandelt. Alsdann wurde das Gas auf Sauerstoffverlust geprüft, der sich in dem Auftreten kleiner Kohlenmonoxydmengen hätte bemerkbar machen müssen. Es konnte aber keine auch nur andeutungsweise Abgabe von Sauerstoff an die genannten beiden Metalle festgestellt werden.

Die gleichen Versuche wurden angestellt mit Präparaten, welche durch Reduktion inniger Mischungen 1 NiO : 10 MgO und 1 CoO : 10 MgO hergestellt wurden. Auch hier wurde der Wasserstoff, der ja mit Kohlendioxyd reagieren kann, sorgfältig entfernt und außerdem die völlige Eisenfreiheit aller zur Herstellung der Mischungen verwendeten Chemikalien sichergestellt. Täuschungsmöglichkeiten sind wir von vornherein bewußt aus dem Wege gegangen.

Die folgende Tabelle (s. S. 49) gibt die Beobachtungen des Herrn Dr. Wesselkock wieder und zeigt das Auftreten gut meßbarer Mengen von Kohlenmonoxyd, wenn die feinverteilten Metalle mit Kohlendioxyd in der für die unvermischten Metalle benutzten Weise oxydiert wurde.

Daraus geht die wichtige Tatsache hervor, daß man die recht edlen Metalle Nickel und Kobalt durch feine Verteilung in Magnesiumoxyd so unedel machen kann, daß sie durch Kohlendioxyd oxydiert werden. Bei mehrmaliger Wiederholung des Verfahrens geht die Kohenoxydmenge zurück, verschwindet aber nicht vollständig. Auf die merkwürdige Änderung der Endeinstellungen bei den einander folgenden Gasgaben wird weiter unten noch einmal einzugehen sein (vgl. S. 26, Abb. 13).

Die Beobachtungsergebnisse zeigen weiter, daß das Kobalt stärker als das Nickel oxydiert wird. Es ist also merklich unedler als das Nickel und stellt sich also auch hier zwischen Nickel und Eisen.

Das Magnesiumoxyd macht also gemäß dem Verhältnis seiner

Tabelle 1

Beobachter: Dr. Wesselkock

CO_2 + Ni (in MgO) Ni : MgO = 1 : 10 Einwage 2,5270 g Ni-Gehalt 0,3235 g					CO_2 + Co (in MgO) Co : MgO = 1 : 10 Einwage 3,2061 g Co-Gehalt 0,3220 g				
	Einzelgabe	Gesamtgabe	Endlage			Einzelgabe	Gesamtgabe	Endlage	
	CO_2 ccm	CO_2 ccm	CO_2 %	CO %		CO_2 ccm	CO_2 ccm	CO_2 %	CO %
1.	16,9	16,9	94,50	5,50	1.	19,7	19,7	91,31	8,69
2.	25,0	41,9	96,18	3,82	2.	24,0	43,7	92,95	7,05
3.	27,7	69,6	96,15	3,85	3.	26,6	70,3	95,00	5,00
4.	34,0	103,6	96,64	3,36	4.	37,5	107,8	96,3	3,70
5.	36,0	139,6	97,86	2,14	5.	44,6	152,4	97,29	2,71
6.	62,5	202,1	99,01	0,99	6.	65,3	207,7	98,57	1,43
7.	63,0	265,1	99,09	0,91	7.	66,5	284,2	98,79	1,21
8.	76,5	321,6	99,11	0,89	8.	62,0	346,2	98,87	1,13
Ni + CO_2 ohne MgO-Zusatz			100,0	0,00	Co + CO_2 ohne MgO-Zusatz			100,0	0,00

Zumischung die Metalle Eisen, Nickel und Kobalt unedler, während Zinkoxyd und Calciumoxyd beim Eisen einen solchen Einfluß nicht ausüben, auch wenn man die entstehenden Präparate in der gleichen Weise darstellt. Es ist diese Sonderstellung des Magnesiumoxydes sehr auffällig, es liegt aber sehr nahe, sie mit der Fähigkeit dieses Oxydes, mit den Oxydulen der Eisengruppe isomorphe Mischkristalle zu bilden, in Zusammenhang zu bringen. Die Mischkristallbildung scheint eine unbeschränkte zu sein. Wir wissen, daß die unbeschränkte Kristallmischbarkeit zweier Stoffe nicht nur an das Vorhandensein des gleichen Gittertyps, sondern auch an eine möglichst weitgehende Übereinstimmung der Gitterkonstanten geknüpft ist. Für weitgehende Fähigkeit zur Mischkristallbildung ist erfahrungsgemäße Vorbedingung, daß die Abweichungen der Gitterkonstanten der zu mischenden Stoffe unter 5% bleiben.

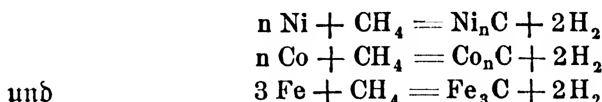
Zur Illustration der kristallographischen Verhältnisse bei den von uns benutzten Materialien möge die folgende Tabelle 2[14]) dienen:

Tabelle 2

Gittertyp K_5 . . . Gitterkonst. a in A°	NiO 4,17	MgO 4,20	CoO 4,24	FeO 4,29	MnO 4,40	CaO 4,79
Gittertyp H_8 . . .	ZnO	BeO	—	—	—	—
Gitterkonst. a . . .	3,22	2,70	—	—	—	—
„ c . . .	5,16	4,39	—	—	—	—
„ C/a . . .	1,61	1,63	—	—	—	—
„ p . . .	0,38	0,38	—	—	—	—
Gittertyp H_7 . . .	Fe_2O_3	Al_2O_3	—	—	—	—
Gitterkonst. a . . .	5,42	5,12	—	—	—	—
„ p . . .	0,11	0,11	—	—	—	—
„ α . . .	55° 17′	50° 17′	—	—	—	—
„ q . . .	0,29	0,30	—	—	—	—

Aus der Tabelle geht mit Deutlichkeit hervor, daß die Oxyde NiO, CoO, FeO und MgO den gleichen Gitterbau und sehr nahe gleiche Gitterabstände aufweisen. Beim Calciumoxyd dagegen erreichen die Abweichungen der Netzebenenabstände gegenüber denen des Eisenoxyduls Beträge von 12%. Zink- und Berylliumoxyd kristallisieren hexagonal im Gegensatz zur erstgenannten kubischen Gruppe. Die Neigung des Eisenoxyduls, mit Calciumoxyd oder mit Zinkoxyd Mischkristalle zu bilden, kann daher im ersten Falle wegen Nichtübereinstimmung der Gitterabstände, im zweiten wegen Nichtübereinstimmung des Gittertyps nur eine sehr kleine sein. Dagegen liegen beim Paare Aluminiumoxyd-Eisenoxyd für die Mischkristallbildung sehr günstige Verhältnisse vor. Wir können jetzt verstehen, wie bei heterogenen Umsetzungen die kristallographischen Charakteristiken der beteiligten Stoffe das chemische Geschehen in maßgebender Weise beeinflussen müssen.

Es ist nun von größtem Interesse, festzustellen, ob sich die hohe Aktivität der in den Kristallgittern des Magnesiumoxydes erzeugten Metallpartikelchen nur auf die Oxydations-Reduktionsbeziehungen beschränkt oder ob auch bei anderen Umsetzungen ein gleichartiges Verhalten zutage tritt. Aus diesem Grunde haben wir Untersuchungen über die Einwirkung von Methan auf die feinverteilten Metalle Eisen, Kobalt, Nickel und die etwaige Verschiebung der Gleichgewichte der Reaktionen



$$n\,Ni + CH_4 = Ni_nC + 2H_2$$
$$n\,Co + CH_4 = Co_nC + 2H_2$$
und
$$3\,Fe + CH_4 = Fe_3C + 2H_2$$

eingeleitet, über deren Ergebnisse nach Abschluß berichtet werden wird.

Die Probleme der Mischkatalysatoren.

Bei dem Berichte über die Ergebnisse unserer Untersuchungen über die Verschiebung der Eisengleichgewichte durch zugesetzte fremde Oxyde wird es dem Leser aufgefallen sein, daß die Präparate, welche der Einwirkung der Gase ausgesetzt wurden, eine weitgehende Ähnlichkeit mit denen besitzen, deren sich die chemische Industrie bei den modernen Großverfahren zur Erzeugung vom Ammoniak und Salpetersäure, Methanol und Kohlenwasserstoffen als Kontaktsubstanzen bedient. Den Veröffentlichungen, welche die J. G. Farbenindustrie A.-G. durch die Herren Direktor Dr. Mittasch[15]) und Dr. Frankenburger[16]) hat herausgeben lassen, ist zu entnehmen, daß bei der Ammoniaksynthese aus Eisen, Aluminiumoxyd und etwas Alkali, bei der Ammoniakoxydation aus Eisenoxyd und Wismutoxyd zusammengesetzte Katalysatoren Verwendung finden, während man bei der Kohlenwasserstoffsynthese Eisenmetall mit Zusätzen, bei der des Methanols Zinkoxyd mit Zusätzen benötigt, also Materialien, wie sie uns bei unseren Versuchen ebenfalls gedient haben.

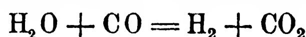
Bei dieser Sachlage liegt die Frage nahe, ob nicht die Ergebnisse unserer Messungen — ursprünglich nur dazu bestimmt, die Mannigfaltigkeiten des Reaktionsverlaufes eines chemisch interessanten, metallurgisch und wirtschaftlich bedeutungsvollen Systemes verstehen zu lernen — auch imstande sind, Klarheit in die vielen Rätsel zu bringen, welche die Katalysatoren dem ausführenden Chemiker wie dem Theoretiker aufgeben. Man kann einwenden, daß das nicht zu erwarten sei, weil unsere Versuchstemperaturen ganz andere als die Nutzungstemperaturen der Kontaktsubstanzen sind. Es ist aber eine alte Erfahrung, daß der Schlüssel zum Verständnis rätselhafter Erscheinungen häufig nicht da liegt, wo man ihn zunächst sucht, sondern daß man ihn in der Nachbarschaft holen muß.

Die wertvolle Zusammenstellung des Herrn Dr. Frankenburger in der Zeitschrift für angewandte Chemie unterrichtet uns nicht nur über den Umfang der Weltliteratur über die Katalysatoren, sondern auch über die vorliegenden Probleme und die Versuche, sie zu lösen.

Im wesentlichen sind es vier Probleme, mit denen wir uns zu befassen haben, und zwar die folgenden:

1. In welcher Weise nimmt der Katalysator an dem chemischen Geschehen teil; treten Zwischenstoffe auf; wie spielen sich etwaige Zwischenreaktionen ab?
2. Wie kommt die starke Beschleunigung der Vorgänge am Katalysator zustande?
3. Wie kann die Vorgangsrichtung durch Zusätze zum Katalysator eine Lenkung erfahren?
4. Wie kommen die sogenannten Aktivitätszentren zustande, die nachgewiesenermaßen vorhandenen Stellen besonderer Empfindlichkeit der Katalysatoren, an denen der Vorgang mit besonders hoher Geschwindigkeit verläuft?

Zu 1. Die Vorstellungen, welche wir uns über die Teilnahme des Katalysators an den chemischen Vorgängen gebildet haben, knüpfen an die Erfahrungen bei der Umsetzung von metallischem Eisen und Eisenoxydul mit Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd einerseits, mit Wasserdampf und Wasserstoff andererseits an. Ganz zwangläufig werden wir dazu geführt, uns mit der wichtigen, durch Katalysatoren begünstigten Umsetzung zu beschäftigen, welche die Riesenmengen des für die Ammoniakgewinnung und Kohlenwasserstofferzeugung benötigten Wasserstoffgases zu liefern vermag, die Umsetzung von Wasserdampf mit Kohlenoxyd zu Wasserstoff und Kohlendioxyd.



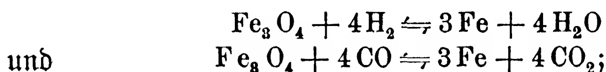
$$H_2O + CO = H_2 + CO_2$$

Diese Reaktion eignet sich wegen ihrer Einfachheit und Druckunabhängigkeit wie kaum eine andere als Beispiel für unsere weiteren Betrachtungen. Nichts ist besser, um uns schnell ins Bild zu setzen, als ein gutes Beispiel.

Die sogenannte Wassergasreaktion und das sich einstellende Wassergasgleichgewicht sind schon mehrfach in Berührung mit Eisen und Eisenoxyden studiert worden. Ich nenne hier die von dem amerikanischen Bureau of Mines veranlaßte Arbeit von E. D. Eastman[17]) und die vor kurzem in der Zeitschrift für Elektrochemie erschienene wertvolle Untersuchung von B. Neumann[18]) und G. Köhler, bei der auch der Eisen-Aluminiumoxyd-Alkalikatalysator der Ammoniakfabrikation zur Verwendung gelangte. An ihm haben diese Forscher das Wassergasgleichgewicht sich einstellen lassen; oberhalb des Um-

wandlungspunktes 560° besteht das Kontaktmaterial, wenn es ungemischt ist, aus Oxoferrit und Wüstit, unterhalb der erwähnten Temperaturgrenze aus Oxoferrit und Eisenoxydoxydul (Fe_3O_4). Bei den hohen Temperaturen ist die Gleichgewichtseinstellung auch noch an dem Phasenpaare Fe_3O_4-Wüstit verfolgt worden. Sie haben an Eisenkatalysatoren unterhalb 500° die Erfahrung gemacht, daß sie sich bis 400° herunter mit strömenden Gasen (Gemisch von Wasserdampf und Kohlenoxyd sowie von Kohlendioxyd und Wasserstoff) sehr gut ins Gleichgewicht setzen. Dabei war es ohne Einfluß auf die Endeinstellung, von welcher Seite man sich der Reaktionsruhelage näherte.

Die Endlage, welcher die Reaktion zustrebt, ist also charakterisiert nicht allein durch die Einstellung des homogenen Wassergasgleichgewichtes, sondern auch durch die Einstellung der beiden heterogenen Gleichgewichte



$$Fe_3O_4 + 4H_2 \leftrightharpoons 3Fe + 4H_2O$$

und

$$Fe_3O_4 + 4CO \leftrightharpoons 3Fe + 4CO_2;$$

das Reaktionsziel wäre also nicht ein beliebiger, sondern ein ganz bestimmter Punkt der Wassergasgleichgewichtsisotherme. Wenn sich zwei Bodenphasen an dem Gleichgewicht beteiligen, ist die Endeinstellung, vorausgesetzt, daß die Kontaktmasse genügend groß ist, von der Zusammensetzung des Ausgangsgases weitgehend unabhängig; die Kontaktmasse vermag als Sauerstoffakkumulator, als Puffer, zu dienen, dessen Sauerstoffspannung bei Vermeidung der Überanstrengung konstant bleibt.

Bei der Verwendung von Eisen als Katalysator für die Umsetzung zwischen Wasserdampf und Kohlenmonoxyd braucht aber, wenn die Wasserdampfmenge im Ausgangsgas relativ klein ist, die Wüstit-(FeO)-Phase gar nicht mitzuwirken. Wir haben oben die Aufnahmefähigkeit des Eisenmetalles für Sauerstoff bzw. für Eisenoxyde kennengelernt und gesehen, daß sie relativ groß ist. Es kann die Gleichgewichtseinstellung der Gasphase mit dem Kontaktmaterial daher auch so erfolgen, daß der Bodenkörper einphasig bleibt; bei den oben formulierten Endgleichgewichten ist dann stets nur gelöstes FeO oder wahrscheinlicher gelöstes Fe_3O_4 beteiligt. Auch solch einphasige Kontakte können als Sauerstoffakkumulatoren fungieren, ihre Kapazität aber ist viel kleiner als die der zweiphasigen, und zudem wechselt die Sauerstoffspannung mit der Sauerstoffladung, wie wir dem Bilde Abb. 2 entnehmen können.

Es sind also mehrere Arten fester Katalysatoren, einphasige von geringer, mehrphasiger von größerer Kapazität, zu unterscheiden. Bei der Verwendung der letzteren erreicht man als Reaktionspunkt einen ganz bestimmten Punkt der Gasgleichgewichtsisotherme; bei der ersten Art besteht bei isothermen Arbeiten ein Freiheitsgrad, die Endeinstellung ist von der Anfangszusammensetzung des Gasgemisches abhängig.

Man kann die Bedingungen, unter denen das Metall dem Gasgemisch gegenüber als einphasiger oder mehrphasiger Katalysator wirken wird, übrigens ohne Schwierigkeit scharf präzisieren. Maßgebend

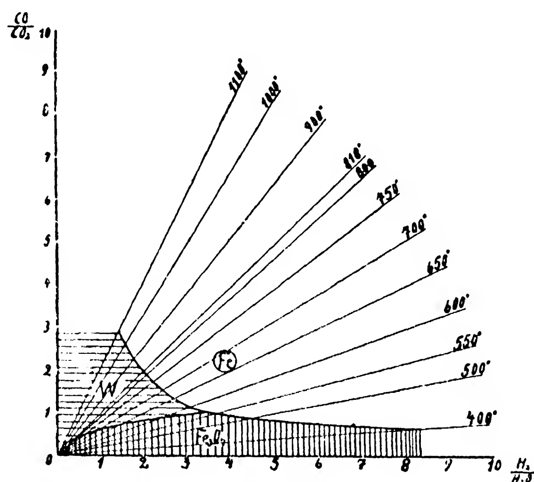


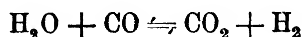
Abb. 9

ist, ob das Wasserstoff-Wasserdampfverhältnis in dem Ausgangsgas größer oder kleiner ist als das Gasgleichgewicht $H_2 : H_2O$ über den Phasenpaaren Oxoferrit-Wüstit bzw. Oxoferrit-Fe_3O_4. Ist es größer, so wirkt der Katalysator einphasig, ist es kleiner, mehrphasig.

Die Abb. 9 gibt das Verhalten des Eisens als Katalysator bei der Umsetzung von Wasserdampf mit Wassergas (Gemisch von Wasserstoff und Kohlenmonoxyd) wieder, und zwar für alle Temperaturen. Das Gleichgewicht

$$H_2O + CO \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

besitzt für jede Temperatur eine Gleichgewichtskonstante



$$= \frac{p_{H_2O} \cdot p_{CO}}{p_{H_2} \cdot p_{CO_2}}$$

wo p die Partialdrucke der beteiligten Gasarten bedeutet. Die Gleichung läßt sich auch schreiben

$$K = \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}} : \frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}}$$

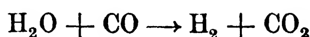
Die Gleichgewichtskonstante läßt sich also als Verhältnis zweier Werte darstellen. Wählt man die beiden Werte als Koordinaten, so wird das konstante Verhältnis durch einen Strahl wiedergegeben, welcher durch den Nullpunkt geht und mit der Abszissenachse einen Winkel bildet, dessen Tangente gleich dem Werte der Gleichgewichtskonstanten ist.

Für jede Temperatur gibt es ein bestimmtes K, einen bestimmten Neigungswinkel α und e i n e n Strahl als Bild der Isotherme des Wassergasgleichgewichts. Bei 818° z. B. hat die Gleichgewichtskonstante den Wert 1, d. h. die beiden Verhältniswerte sind einander gleich, dann ist auch

$$\operatorname{tg} \alpha = 1,$$

was einem Neigungswinkel des Isothermenstrahles von 45° entspricht. Bei niedrigeren Temperaturen sind die Winkel kleiner, für höhere größer. Temperatur und Winkel sind eindeutig voneinander abhängig.

Tragen wir aus der Abb. 1 die Werte der Grenzverhältnisse $CO : CO_2$ der Wüstit-Oxoferrit, der Wüstit-Fe_3O_4 und der bei niederen Temperaturen beobachtbaren Oxoferrit-Fe_3O_4-Grenzen auf den entsprechenden Temperaturstrahlen der Abb. 9 ab, und verbinden die so erhaltenen Punkte miteinander, so erhalten wir wieder verschiedene Grenzen, welche die Gebiete, in denen die Katalysatoren ein- oder mehrphasig wirken werden, erkennen lassen. Wenn wir Wasserstoff aus Kohlenoxyd entsprechend der Gleichung



$$H_2O + CO \longrightarrow H_2 + CO_2$$

erzeugen, vergrößert sich das Verhältnis $H_2 : H_2O$ auf Kosten des Verhältnisses $CO : CO_2$. Bei einer Gasanfangszusammensetzung im nichtschraffierten Felde führt die Reaktionsbahn nach rechts unten, bis sie an dem Isothermenstrahl der Reaktionstemperatur endet. Bei kleinem Wasserzusatz, also großem Anfangsverhältnis $H_2 : H_2O$, wird die Reaktionsbahn stets außerhalb der gezogenen Grenzlinie bleiben. Alsdann kann die metallische Kontaktmasse nur einphasig wirken. Ein großer Überschuß von Wasserdampf begünstigt die Mehrphasigkeit.

Wenn man davon ausgeht, daß der Katalysator, mag er einphasig

15108

oder mehrphasig sein, daß das Oxyd in ihm gelöst oder als besondere Phase auftreten, an den Umsetzungen selbst teilnimmt, so läßt sich seine Mitwirkung so verstehen, daß er sich mit Wasserdampf und Wasserstoff einerseits, mit Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd andererseits, ins Gleichgewicht zu stellen sucht. Im Anfangsstadium ist in dem reagierenden Gas ein Überschuß an Wasserdampf und an Kohlenoxyd enthalten. Es vollziehen sich die beiden Reaktionen



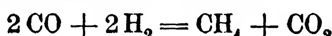
A. $H_2O + Fe = FeO + H_2$



B. $FeO + CO = Fe + CO_2$

Durch die Reaktion A wird der Akkumulator aufgeladen, durch B entladen, und es wird die Umsetzung in der Gasatmosphäre am günstigsten verlaufen, wenn Ladung und Entladung wie bei der Pufferschaltung aufeinander abgestimmt sind.

Auch bei anders gearteten Gasreaktionen läßt sich dieses Bild verwenden. Bei der Bildung von Methan aus Kohlenoxyd und Wasserstoff über Kobaltmetall wird man als Zwischensubstanz ein Kobaltkarbid annehmen und die Umsetzung

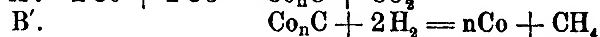


$$2\,CO + 2\,H_2 = CH_4 + CO_2$$

in die beiden Vorgänge



A′. $n\,Co + 2\,CO = Co_nC + CO_2$



B′. $Co_nC + 2\,H_2 = n\,Co + CH_4$

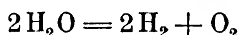
zerlegen können. Das Gleichgewicht der Reaktion B′ ist von mir[19]) in Gemeinschaft mit den Herren Dr. Krägeloh und Dr. Eisenstecken studiert worden. Natürlich muß der Katalysator so gewählt werden, daß er durch das bei der Teilreaktion auftretende Kohlendioxyd nicht oxydiert und dadurch verdorben werden kann. Das katalysierende Metall muß also relativ edel sein. Es kommt darauf an, ob das bei A′ sich einstellende Gleichgewichtsverhältnis $CO_2 : CO$ zur Bildung der Oxydulphase führt oder nicht.

Wir sehen, wie die Lage der heterogenen Gleichgewichte für die Katalysatorwirkung Bedeutung besitzt. Wir werden nun zeigen können, in wie engem Zusammenhange sie mit den Reaktionsgeschwindigkeiten und Reaktionsbeschleunigungen stehen.

Zu 2. Die Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen hängt, falls wir die physikalischen Verhältnisse, wie die sehr wichtige Oberflächenausbildung usw., als gegeben annehmen, von den Anfangskonzentrationen der an den Umsetzungen beteiligten Molekül-

arten und zweitens von deren Konzentrationen im Gleichgewicht mit dem festen Katalysator ab.

An Hand unseres Beispieles, der Wasserstoffbildung aus Wassergas in Gegenwart von Eisen, wollen wir die sich abspielenden Vorgänge etwas eingehender untersuchen. Mit einem Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff wird Wasserdampf zur Reaktion gebracht. Der Katalysator wird durch den Wasserdampf mit Sauerstoff beladen; der Ladungsvorgang A kommt zu Ende, wenn das Gleichgewichtsverhältnis $H_2O : H_2$ einen Wert erreicht hat, welcher an der Wüstit-Oxoferritgrenze herrscht, und die Sauerstoffkonzentration des dissoziierten Wasserdampfes der Sauerstofftension über dem Bodenkörperpaare Wüstit-Oxoferrit entspricht. Die letztere sei P_{O_2}. Der Sauerstoffpartialdruck der Wasserdampf-Wasserstoffmischung läßt sich ebenfalls angeben; aus der Wasserdissoziationsgleichung

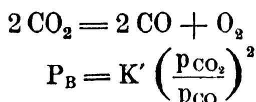


$$2\,H_2O = 2\,H_2 + O_2$$

ergibt sich mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes

$$P_A = K \cdot \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)^2$$

In ähnlicher Weise läßt sich auch für den Entladungsvorgang B aus dem Dissoziationsgleichgewicht



$$2\,CO_2 = 2\,CO + O_2$$

$$P_B = K' \left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\right)^2$$

entwickeln.

Die Gesamtumsetzung, welche an dem Katalysator verläuft, besteht schließlich in nichts anderem als in einem Absinken der anfänglichen Sauerstofftension P_A auf den Wert p_{O_2} und der Hebung der ursprünglichen Tension P_{O_2} auf den gleichen Wert P_B.

Der zeitliche Verlauf dieser Vorgänge läßt sich formulieren und vor allem durch eine einfache Zeichnung anschaulich machen (Abb. 10). In dem Schaubilde haben wir als Abszissenachse die Zeit, als Ordinatenachse die Sauerstofftensionen verwendet. Die Horizontale II stelle den p_{O_2}-Wert des Oxoferrit-Wüstitgleichgewichtes dar; die obere ausgezogene schließlich in II einlaufende Kurve gibt uns dann den zeitlichen Gang der P_A-Werte, die untere den der P_B-Werte an.

Die gestrichelten Systeme I und III zeigen, wie eine Niveauverlegung der p_{O_2}-Werte des Katalysators den Reaktionsverlauf beein-

flussen muß. Die Höhenverlegung I, wie wir sie durch die Verwendung des Bodenkörperpaares Fe_3O_4-Wüstit als Kontaktmasse erreichen könnten, verlangsamt den Vorgang A. Dieser aber reguliert, da er den nötigen Sauerstoff für die Aufrechterhaltung des Kontaktgleichgewichtes zu liefern hat, auch die Geschwindigkeit von B.

Dagegen beschleunigt eine Herabsetzung von p_{O_2}, ein Unedlerwerden der Kontaktmasse, die Reaktion, da der Tensionssprung von der Anfangslage des P_A zur niederen p_{O_2}-Stufe sich vergrößert hat. Diesem Sprung ist ja die Geschwindigkeit proportional.

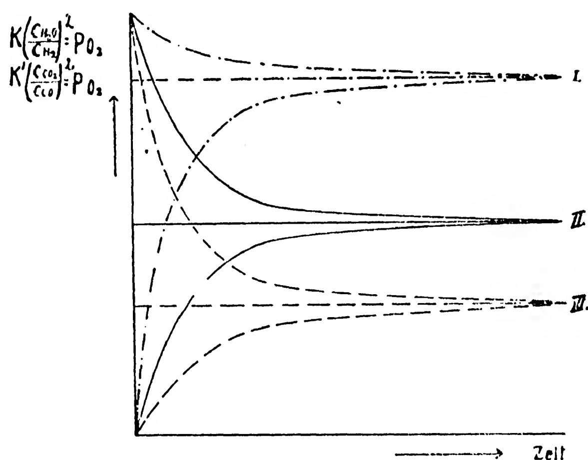


Abb. 10

Unsere experimentellen Untersuchungen nun haben uns gelehrt, daß man durch Mischen des Eisenmetalles mit fremden Oxyden die Oxoferrit-Wüstitgrenze unter Umständen sehr stark nach der unedlen Seite hin verschieben kann, in stetiger Weise bei Verwendung von Magnesiumoxyd, in sprunghaftem aber festliegendem Maße dagegen bei Zuschlag von Aluminiumoxyd. Daraus folgt klar, daß alle Oxyde, welche die Eisengleichgewichte zu verschieben vermögen, auch die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen müssen.

Ähnliches gilt selbstverständlich für alle Kontaktmaterialien und ebensogut auch für Reaktionen, bei denen nicht eine Übertragung von Sauerstoff, sondern von anderen Elementen, z. B. von Kohlenstoff, stattfindet. Der Herabsetzung des Katalysatorgleichgewichtniveaus entspricht eine Erhöhung der Aktivität und eine Reaktionsbeschleunigung.

Zu 3. Rätselhaft erschien den früheren Forschern die Lenkung von Gasreaktionen in verschiedene Richtungen, je nachdem den katalysierenden Metallen Zusätze fremder Oxyde in mehr oder minder großer Menge beigemischt werden. Da nach unserer Auffassung die Lenkung durch die in den Zwischenreaktionen auftretenden festen Zwischensubstanzen bewirkt werden soll, ist die Frage zu stellen, ob die Zusätze das Auftreten bestimmter Bodenphasen begünstigen oder unterdrücken können. Die Antwort auf diese Frage wird durch die oben mitgeteilten Versuche gegeben, und zwar im positiven Sinne. Wir trafen neuartige, Eisenoxyd enthaltende, Bodenphasen, die Ferrite $FeO \cdot CaO$ und $FeO \cdot 2\,CaO$, die Spinelle $MgO \cdot Fe_2O_3$ und $FeO \cdot Al_2O_3$ sowie Mischkristalle der verschiedensten Art, wie $Fe_2O_3 — Al_2O_3$ und $FeO—MgO$, $NiO—MgO$, $CoO—MgO$, an und sahen die Grenzen der metallischen und karbidischen Phasen, des Oxoferrites, des Oxoaustenites und Zementites, gegen die nichtmetallisch oxydischen sich sehr kräftig verschieben.

Bei 800° tritt in dem Präparate $Fe_2O_3 + 11\,MgO$ der Oxoferrit als Bodenphase überhaupt nicht mehr in die Erscheinung; unsere Landkarte Abb. 1 zeigt, daß die Grenze zwischen der metallischen und der oxydischen Phase (magnesiahaltiger Wüstit) mitten im Oxoaustenitfelde liegt, einer Zusammensetzung des Gases 13% Kohlendioxyd und 87% Monoxyd entsprechend. Bei 650° grenzt an die gleiche oxydische Phase sogar direkt Zementit (Fe_3C). Magnesia vermag also, wenn sie in genügender Menge und richtiger Verteilung dem Eisenoxyd beigemischt ist, bei 800° das Auftreten des Oxoferrites, bei 650° das des Oxoaustenites zu unterdrücken, das des karbidhaltigen Oxoaustenits im ersten, Zementit im zweiten Falle zu begünstigen und, was ebenfalls von der allergrößten Bedeutung ist, die Kohlenstoffspannung des zweiphasigen Kohlenstoffakkumulators auf ansehnlicher Höhe zu halten, den Zementit zu aktivieren. Bei Zugabe von Magnesiumoxyd läßt sich diese Wirkung, da die Mischkristallbildung eine stetige Änderung ermöglicht, wenn man es wünscht und nötig hat, auf das Feinste dosieren. Bei Zugabe von Aluminiumoxyd liegt sie innerhalb ziemlich weiter Mischungsgrenzen fest, falls nicht ein starker Eisenüberschuß vorhanden ist (vgl. Abb. 7). Es herrscht also eine große Mannigfaltigkeit.

Wie sich die Gebietsgrenzen mit Hilfe von Magnesiumoxyd in das Zementitgebiet verschieben lassen, zeigt eine von Herrn Petry durchgeführte Versuchsreihe, bei der reiner Zementit (Fe_3C), der sich im

Überschuß befand, bei 650° mit Eisenoxyd-Magnesiamischungen zur Reaktion gebracht wurde. Wir überließen bei konstant gehaltener Temperatur die Systeme sich selbst, warteten die Gleichgewichtseinstellung ab, maßen den Entwicklungsdruck und analysierten das entwickelte Gas, von dem wir der Apparatur gemessene Mengen entnahmen, dadurch das Gleichgewicht störten und neue Umsetzungen einleiteten, nach deren Beendigung wir in gleicher Weise Messungen vornahmen, bis die Reaktionsgeschwindigkeit schließlich so klein wurde, daß die Ver-

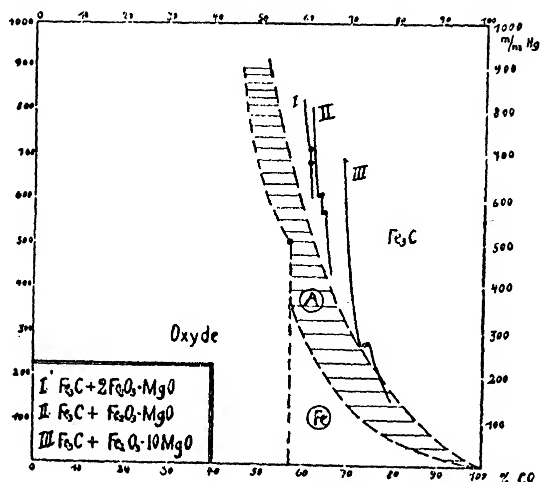
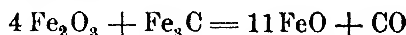


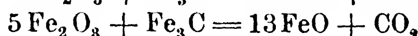
Abb. 11

suche abgebrochen werden mußten. Die Umsetzung entspricht den gleichzeitig erfüllten Gleichungen



$$4\,Fe_2O_3 + Fe_3C = 11\,FeO + CO$$

und



$$5\,Fe_2O_3 + Fe_3C = 13\,FeO + CO_2$$

bei denen die zweite gegen die erste zurücktritt.

Durch die Versuche ließ sich die jeweilige Sauerstoffentziehung und so auch die Beziehung des verbliebenen Eisensauerstoffgehaltes zu den Gleichgewichtsdaten feststellen. In Abb. 11 haben wir die Versuchsergebnisse, soweit sie sich auf die Verschiebung der Grenzen durch Magnesiumoxyd beziehen, wiedergegeben. Wir sehen vor uns ein Profil des Raummodelles für 650°, in dem außer der Gaszusammensetzung, auf deren Betrachtung wir uns bisher beschränkten, auch die Summe der Teildrucke von Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd, der Gesamtdruck der Gasatmosphäre berücksichtigt worden ist. Das schraf-

fierte Feld stellt das Oxoaustenitgebiet dar, welches sich bei Abwesenheit von Magnesia zwischen das Zementit(Fe_3C)-Gebiet und das Oxydgebiet schaltet. Bei Anwesenheit von Magnesiumoxyd tritt es nicht mehr in die Erscheinung, es grenzt dann, wie die Grenzlinienzüge I, II und III zeigen, das oxydische Gebiet direkt an das Zementitfeld, und zwar ist die Grenzlinie um so weiter nach rechts, nach der Seite hoher Kohlenmonoxydgehalte, verschoben, je mehr Magnesiumoxyd dem Eisenoxyd beigemischt ist.

Die Abbildung zeigt uns noch etwas anderes. Wenn wir die Beimischung von Magnesiumoxyd außer acht lassen und uns auf die Betrachtung des schraffierten Feldes und seiner Umgebung beschränken, so sehen wir, wie mit steigendem Gasdruck das Zementitgebiet sich verbreitert, das Karbid also begünstigt wird. Wir dürfen uns also auch nicht wundern, wenn unter hohen Drucken Gasumsetzungen, bei denen wie bei der Kohlenwasserstoffbildung Kohlenstoff übertragen wird, begünstigt werden. Bei kleinen Drucken tritt andererseits, in dem Felde (Fe) Oxoferrit in die Erscheinung, an das Oxydgebiet einerseits, an das Oxoaustenitgebiet andererseits angrenzend. Er kann natürlich bei Umsetzungen mit Kohlenstoffübertragung nicht mitwirken, sondern nur bei Oxydations-Reduktionsreaktionen. Auch durch Druckveränderungen vermag man also Lenkungen der Umsetzungen herbeizuführen.

Und endlich auch durch Temperaturveränderungen. Schon aus Abb. 1 läßt sich das entnehmen. Bei Atmosphärendruck sehen wir bei tiefen Temperaturen das Zementitfeld sich ausbreiten, die Bodenphasen Oxoaustenit und Wüstit vollständig verschwinden. Die einzige übrigbleibende oxydische Phase ist das Eisenoxydoxydul, der Magnetit Fe_3O_4. Abb. 12 gibt uns die festen Bodenstoffe an, welche man bei den verschiedenen Temperaturen unter einer Wassergasatmosphäre antrifft, wenn der Kohlenmonoxyd-Kohlendioxydanteil unter Atmosphärendruck steht

$$p_{CO} + p_{CO_2} = 1 \text{ Atm.}$$

Die Zeichnung ist in der gleichen Weise entworfen wie Abb. 9. Nur sind auf den Isothermenstrahlen auch die Grenzpunkte des Oxoferritgegen das Oxoaustenitgebiet und die des letzteren gegen das Zementitgebiet sowie die des Zementitgebietes unter einer $CO - CO_2$ Atmosphäre gegen Eisenoxydoxydul eingetragen. Man kann aus dem Schau-

bilde ablesen, innerhalb welcher Felder eine Kohlenwasserstoffbildung denkbar wäre.

Wir verfügen also im ganzen über drei Mittel, den Gasreaktionen an Katalysatoren eine bestimmte Richtung zu geben: Temperaturwahl, Druckwahl und Zusatz von geeigneten Fremdstoffen in geeigneter Menge zu dem katalysierenden Metall. Aus den Ergebnissen unserer Gleichgewichtsuntersuchungen folgt das als Selbstverständlichkeit. Die spezifische Wirkung der Katalysatoren hängt mit der Natur der Bodenphasen, welche sich unter einer Gasatmosphäre mit dieser in ein heterogenes Gleichgewicht setzen, auf das allerengste zusammen.

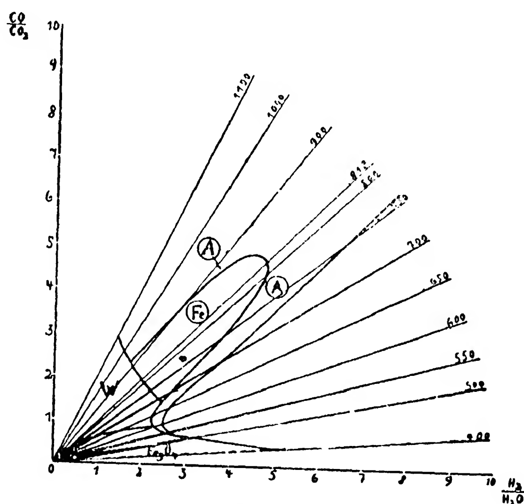


Abb. 12

Zu 4. Eine Reihe von Forschern, in Amerika namentlich J. Langmuir und H. S. Taylor, haben die interessante und wichtige Feststellung gemacht, daß die einzelnen Partien einer Kontaktsubstanz nicht sämtlich eine gleich günstige Wirkung zeigen, daß es in ihnen vielmehr besonders aktive Stellen, sogenannte Aktivitätszentren gibt, über deren Natur man verschiedene Anschauungen geäußert hat, ohne zu einem befriedigenden Ergebnis zu gelangen.

Bei den mit Magnesiumoxyd hergestellten Eisenpräparaten konnten wir einen von dem Mischungsverhältnis zwischen Eisen und Magnesiumoxyd abhängigen Einfluß auf die Lage der Oxoferrit-Wüstitgrenze wahrnehmen. Das Eisen ändert seine Aktivität mit der Zusammensetzung der Mischkristalle, aus denen es bei der Reduktion ent-

standen ist. Es erwies sich als um so aktiver, je verdünnter die Mischkristalle waren.

Auch bei Nickel- und Kobaltmetall, deren Oxydule in Magnesiumoxyd niedergeschlagen und dann zu den Metallen reduziert waren, hatte sich ein Aktiver- und Unedlerwerden beobachten lassen. Die relativ edlen Metalle, welche im reinen Zustande durch Kohlendioxyd nicht oxydiert werden, liefern in Mischung mit Magnesiumoxyd analytisch gut meßbare Mengen von Kohlenoxyd, vermögen also dieses Gas zu reduzieren.

Die Darstellung dieser Präparate führt über Mischkristalle. Die Erfahrungen an metallischen Mischkristallen, an Mischkristallegierungen, haben nun gezeigt, daß es außerordentlich schwierig ist, völlig homogene Gebilde zu erzeugen, und daß es ganz besonderer Maßnahmen und thermischer Behandlungen bedarf, um eine Homogenisierung zu erreichen. Man darf ruhig annehmen, daß bei den Mischkristallen, aus denen die Kontaktmassen bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen hergestellt werden, die Homogenisierung sehr unvollkommen ist, und daß Stellen verschiedenster Metallhäufung in ihnen enthalten sind in willkürlicher Verteilung.

Wir haben auf unsere Nickel-Magnesiumoxyd- und Kobalt-Magnesiumoxydpräparate eine ganze Anzahl von Kohlendioxydportionen hintereinander einwirken lassen, bei jeder Gabe die Endeinstellung abgewartet und die Kohlenmonoxydprozente in ihr gemessen. Es zeigt sich bei beiden Metallen eine Abnahme der Kohlenoxydprozente mit der Wiederholung der Kohlendioxydgaben (vgl. Tabelle 1 S. 20). Die ersten Gaben erfassen die aktivsten Stellen, die späteren die weniger aktiven; wenn wir in der gleichen Weise die gesamte Metallmenge mit Kohlendioxyd oxydieren und die Messungen bis zum Ende durchführen würden, könnten wir die Stellen verschiedener Aktivität und verschiedener Metallhäufung auszählen. Die bildliche Darstellung (Abb. 13) der Versuchsergebnisse aus Tabelle 1 gibt uns diese Auszählung für den aktivsten Teil an; es sind die ersten 3 bis 4 Prozente des Metalls oxydiert. Die Kurve läuft dann in eine Horizontale ein, welche den wahrscheinlichsten, der mittleren Konzentration der Mischkristalle entsprechenden, Verteilungen zukommt. Gegen Ende der Sauerstoffsättigung wird die Kurve wieder ansteigen. Die Länge der einzelnen Abschnitte und die Neigung der Kurve unterrichtet uns über die Verteilungsverhältnisse der Aktivitäten.

Äußerlich ähnelt die Kurve in ihrem ersten Teile der Aufbaukurve

einer Lösung, darf aber nicht mit ihr verwechselt werden. Immerhin mahnt diese Ähnlichkeit zur Vorsicht bei der Deutung geneigter Teile von Abbau- und Aufbaukurven, sobald es sich um gemischte Systeme handelt.

Wir können die Oxydation der aktivsten Teile der metallischen Kontaktmasse auch als eine teilweise Vergiftung derselben auffassen, die die Aktivität der Nickel-Magnesiumoxydpräparate, z. B. für die Methanbildung aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, herabsetzen würde.

Alle diese Dinge werden aus der Gleichgewichts- und Phasenlehre heraus ohne weiteres verständlich. Es ist also ein ganzer Komplex von wichtigen Fragen, welcher durch sie erfaßt werden kann; nicht nur gestattet sie ein Eindringen in die Probleme der chemischen Metallurgie,

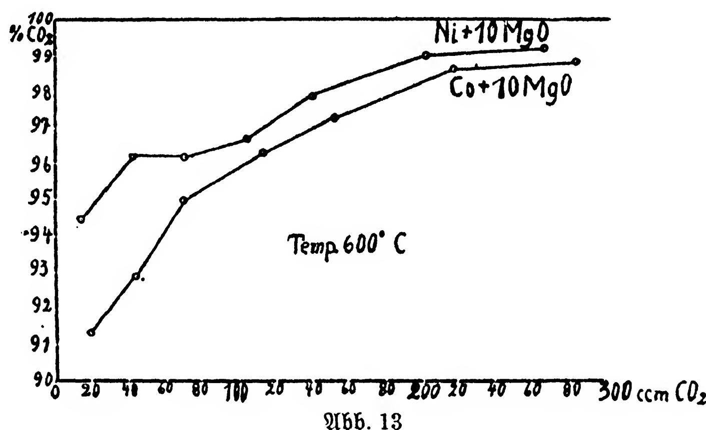


Abb. 13

sie gibt auch neue Gesichtspunkte für die Behandlung der Korrosionsfragen; denn Aktivität der Metalle und Korrosion hängen auf das engste zusammen, und endlich vermag sie die Rätsel, welche die Mischkatalysatoren aufgeben, zu einem Teile zu lösen. Die ausführliche Wiedergabe der Beobachtungsergebnisse und der gemessenen Zahlenwerte wird demnächst an anderer Stelle erfolgen.

Zum Schlusse sei der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, welche mit der Bereitstellung von Mitteln für die Metallforschung, in deren Rahmen die experimentellen Untersuchungen über den Einfluß von Fremdstoffen auf die Metallgleichgewichte und über die Mischkatalysatoren durchgeführt wurden, niemals gekargt hat, unser aufrichtiger Dank ausgesprochen.

Münster i. W., den 4. Juli 1928.

Literaturzusammenstellung

1. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie **164**, 145; 313; **166**, 114; **167**, 254, 315 (1927).
2. — 167, 318—324 (1927).
3. — 167, 316 (1927), 171, 251 (1928).
4. — 166, 140, 141 (1927).
5. — 167, 282 (1927).
6. R. Schenck und Th. Dingmann: Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 171, 239 (1928).
7. C. Benedicks und H. Löfquist: Z. Verein deutscher Ingenieure 71, 1576 (1927).
8. A. Matsubara: Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 124, 42 (1922).
9. E. D. Eastmann und R. M. Evans: Journ. Amer. Chem. Soc. 46, 892 (1924).
10. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 166, 127—239 (1927).
11. — 166, 135; 167, 324 (1927).
12. — 166, 148 (1927).
13. R. B. Sosman und H. E. Merwin: Journ. Wash. Acad. of Sc. 6, (1916), 532—537.
14. Vergleiche R. Glocker: Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, Berlin; Jul. Springer 1927; S. 257, 265 und 266.
15. A. Mittasch: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 59, 13 (B) (1926).
16. W. Frankenburger: Zeitschrift für angewandte Chemie 41, 523 und 561 (1928).
17. E. D. Eastmann: Journ. Americ. Chem. Soc. 44, 975 (1922).
18. B. Neumann und G. Köhler: Zeitschrift für Elektrochemie 34, 233 (1928).
19. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 164, 313 (1927).
20. J. Langmuir: Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 2267 (1916); 40, 1361 (1918); Trans. Faraday Soc. 17, 618 (1922).
21. H. S. Taylor: Proceed. Roy. Soc. London (A) 108, 105 (1925); 113, 77 (1926); sowie
    H. S. Taylor und G. B. Kistiakowski: Zeitschrift für physikalische Chemie 125, 341 (1927); Journ. Amer. Chem. Soc. 49, 2468 (1927).

Neuere Fortschritte auf dem Gebiete der Elektro-Stahlerzeugung

F. Körber, Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf

Die elektrischen Induktionsöfen beruhen in ihrer Konstruktion auf der physikalischen Tatsache, daß sich die pulsierende Energie eines Wechselmagnetfeldes in einem Leiter zum Teil in Wärme verwandelt; ihr Vorzug besteht in der unmittelbaren Umsetzung elektrischer Energie in Wärme an der Stelle, wo diese gebraucht wird, ohne Temperaturgradient gegen den zu erwärmenden Körper hin; damit werden die Energieverluste durch Leitung und Strahlung vermindert und jede Gefahr örtlicher Überhitzung oder Wärmestauung vermieden.

Die einem Leiter induktiv zugeführte Wärme ist in Näherung der elektromagnetischen Energie des Primärfeldes und der Anzahl der Wechsel in der Zeiteinheit proportional. Daraus folgt, daß ein wesentlicher Energieumsatz an die Voraussetzung hoher Feldstärke bei niedrigen Wechselzahlen bzw. hoher Frequenz bei schwächeren Feldern gebunden ist. Die erste der beiden sich damit ergebenden Möglichkeiten induktiver Beheizung wird bei den Niederfrequenzinduktionsöfen der verschiedenen Bauarten technisch ausgenutzt; diese gehen von normalen Wechselstromquellen mit Frequenzen zwischen etwa 5—60 Hertz aus und erreichen die notwendigen hohen Feldstärken durch Verwendung von geschlossenen Eisenkernen. Unabhängig von der weiteren konstruktiven Durchbildung folgt daraus zwangläufig, daß der zu erwärmende Metallkörper in die Form eines geschlossenen Ringes gebracht werden muß. Die Hochfrequenzinduktionsöfen entsprechen der zweiten Möglichkeit; sie verzichten auf eine Verstärkung des magnetischen Feldes durch einen Eisenkern und ermöglichen die Übertragung der erforderlichen Energie durch eine Erhöhung der Frequenz bis auf etwa 500—100000 Hertz. Damit entfällt der Zwang zur Ausbildung des Herdes als ringförmige Rinne, dieser kann nunmehr in einer metallurgisch wie thermisch

gleich günstigen Form im Innern der Primärspule untergebracht werden. In Abb. 1 und 2 sind beide Bauarten schematisch wiedergegeben; die großen Vorteile des Hochfrequenz-Induktionsofens werden damit unmittelbar deutlich.

Die ersten Ansätze, die Energie hochfrequenter Wechselfelder für die Erhitzung von Metallen zu verwenden, gehen auf die Anfänge der Hochfrequenztechnik zurück; praktische Erfolge erzielte jedoch erst 1912/13 A. Debuch in Verbindung mit der C. Lorenz A.-G., Berlin-Tempelhof; infolge des Krieges blieb diesen Versuchen die Umsetzung in die metallurgische Praxis versagt. Im Jahre 1916 nahm E. F. Northrup im Laboratorium der Universität Princeton Schmelzversuche mit Hochfrequenzströmen auf,

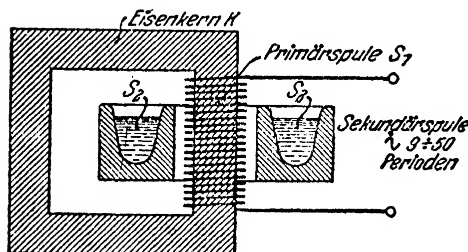


Abb. 1
Niederfrequenz-Induktionsofen

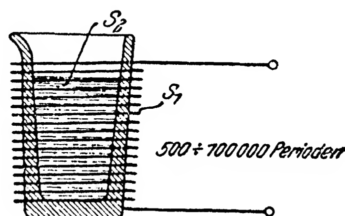


Abb. 2
Hochfrequenz-Induktionsofen

die im Verlauf der nächsten Jahre zur Ausbildung betriebsmäßiger Apparaturen führten; dank der rührigen Werbetätigkeit der Ajax Electrothermic Co., Trenton N. J., sind diese heute bereits in beträchtlichem Umfange in die metallverarbeitende Industrie übergegangen. Unabhängig von Northrup begann 1920 G. Ribaud in Straßburg mit Hochfrequenz-Schmelzversuchen, bei denen eine rotierende Funkenstrecke benutzt wurde; von einer praktischen Auswirkung dieser Arbeiten über Laboratoriumsmaßstab hinaus, ist jedoch bisher nichts bekannt geworden. Neuerdings haben W. Steinhaus und A. Kußmann unabhängig von Ribaud eine Anlage für Laboratoriumsversuche in kleinen Abmessungen durchgebildet, bei der ebenfalls eine rotierende Funkenstrecke mit etwa 700 Entladungen in der Sekunde angewandt wird.

Die Arbeiten des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Eisenforschung an der Entwicklung der Hochfrequenz-Induktionsöfen reichen bis

auf das Jahr 1923 zurück[1]). Sie wurden in ihrer Anlage wesentlich durch die Auffassung bestimmt, daß sich die gekennzeichneten Vorzüge der Beheizung durch Induktionsströme nur dann voll entwickeln könnten, wenn es gelang, die bei den ursprünglichen amerikanischen Anlagen benutzte unwirtschaftliche und unzuverlässige Hochfrequenzerzeugung mittels Funkenstrecke durch ein neuzeitiges Verfahren zu ersetzen. Die gemeinsam mit der Firma C. Lorenz A.G., Berlin-Tempelhof, durchgeführten Vorarbeiten, bei denen eine Sendemaschine der Versuchsstation Eberswalde benutzt wurde, führten 1924/25 zu der Erkenntnis, daß entgegen dem damals im Schrifttum noch eingenommenen Standpunkt bei den angestrebten Ofeneinheiten von mindestens 30—50 kg Einsatz mittlere Frequenzen von 5000—8000 Hertz ausreichen. Damit war der Weg für die Übernahme des Mittelfrequenz-Maschinengenerators für den Schmelzbetrieb frei gemacht. Eine im Anschluß an diese Versuche gebaute erste Anlage mit einem 38 kVA-Generator von 8000 Hertz, die im Sommer 1925 im Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, aufgestellt wurde, hat sich seither in angestrengtem Dauerbetriebe allen Anforderungen gewachsen gezeigt und zu einem unentbehrlichen metallurgischen Hilfsmittel herausgebildet; dank dem Entgegenkommen der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ist diese Anlage dem Institut inzwischen für die Durchführung seiner Forschungsarbeiten auf metallurgischem Gebiete dauernd gesichert worden. Ungefähr gleichzeitig mit den ersten Versuchen des Kaiser-Wilhelm-Instituts in Eberswalde setzten auch in Amerika Bemühungen ein, entsprechend früheren Anregungen Northrups den Maschinengenerator für den Hochfrequenz-Schmelzbetrieb nutzbar zu machen; in der Zwischen-

---

[1]) Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind ausführlich in folgenden Veröffentlichungen niedergelegt:

F. Wever, Stahl und Eisen **46**, 533 (1926).

W. Fischer, Zeitschrift für technische Physik **7**, 513 (1926).

F. Wever und W. Fischer, Mitteilungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung **8**, 149 (1926).

F. Wever und H. Neuhauß, ebenda **8**, 171 (1926).

F. Körber, F. Wever und H. Neuhaus, Stahl und Eisen **46**, 1641 (1926).

F. Wever und G. Hindrichs, Archiv Eisenhüttenwesen **1**, 345 (1927).

F. Wever und G. Hindrichs, Mitteilungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung **9**, 319 (1927).

zeit ist eine größere Anzahl von Aggregaten bis zu 600 kW Leistung in verschiedenen Ländern in Betrieb genommen worden.

Die Frage des Energieumsatzes im Hochfrequenz-Induktionsofen wird bereits in den ersten Veröffentlichungen Northrups eingehend erörtert und in diesem Zusammenhang eine vollständige Theorie induktiv gekoppelter Kreise abgeleitet. Sodann entwickelt G. Ribaud eine Näherung, die sich bei experimenteller Nachprüfung als in den meisten Fällen brauchbar erwiesen hat. Eine strenge Theorie auf Grund der Strom- und Feldverteilung im Innern des metallischen Einsatzes gab 1926 W. Fischer an; danach ist die im Einsatz in Wärme umgesetzte Leistung dem Quadrat der primären Amperewindungszahl proportional und vom Halbmesser des Einsatzes, dessen spezifischer Leitfähigkeit, der Permeabilität und der Frequenz abhängig. Aus der Ableitung von Fischer folgt weiter, daß bei einer gegebenen Ofengröße und einer festen Frequenz das Maximum der Leistungsaufnahme bei einem ganz bestimmten Wert der Leitfähigkeit liegt, ferner, daß die Frequenz bei gegebenem Einsatz mit steigender Ofengröße erniedrigt werden kann, ohne daß damit eine Verminderung der Leistungsaufnahme auf einen unwirtschaftlichen Betrag verbunden ist.

Bei Laboratoriumskleingeräten spielt die Frage des Wirkungsgrades gewöhnlich keine ausschlaggebende Rolle; trotzdem wird man auch in diesem Falle bestrebt sein, unter einigermaßen günstigen Verhältissen zu arbeiten, da sonst die in Wärme umgesetzte Leistung und damit die erreichbare Höchsttemperatur sehr schnell abnimmt. Wieweit dabei mit der Frequenz nach oben gegangen werden muß, hängt wesentlich von der Leitfähigkeit und der Größe der zu schmelzenden Probe ab. Für metallische Körper mit Leitfähigkeiten von 10^{-5} und Probengrößen von 2 cm reichen Maschinenfrequenzen von 10000 Hertz noch aus; dagegen wird man bei weitergehenden Ansprüchen zu Wechselstromquellen von höherer Frequenz greifen müssen. Bei metallurgischen Großöfen wird man anderseits möglichst weit mit der Frequenz heruntergehen, um einen hohen Umformerwirkungsgrad zu erzielen und die Kosten zu vermindern. Bei den bisher gebauten Großöfen für gutleitende Metalle und einige hundert Kilogramm Einsatz werden Frequenzen von 500 bis 2000 Hertz verwandt.

In Abb. 3 ist die obenerwähnte Versuchsanlage des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Eisenforschung dargestellt; der meist be-

nutzte Kippofen für 50 kg Einsatz ist in Abb. 4 schematisch wiedergegeben. Nach den bisher vorliegenden Betriebszahlen über den

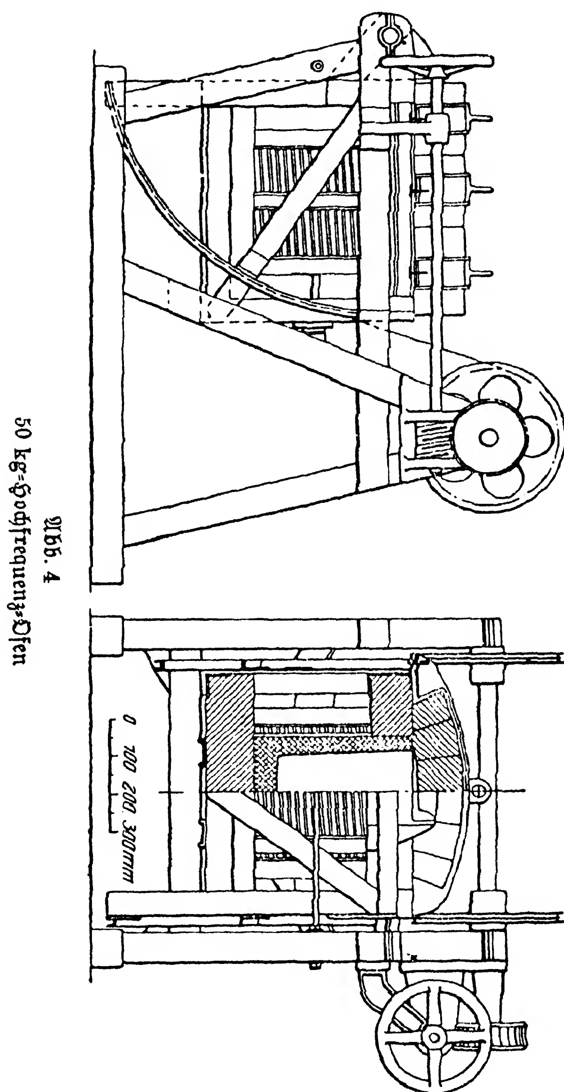


Abb. 4
50 kg-Hochfrequenz-Ofen

Einschmelzenergiebedarf dieses Ofens ist für Einsätze von mehr als 30 bis zu 50 kg weichen Stahles mit einem Strombedarf von etwa 1500 kWst/t, vom kalten Ofen ausgehend, zu rechnen.

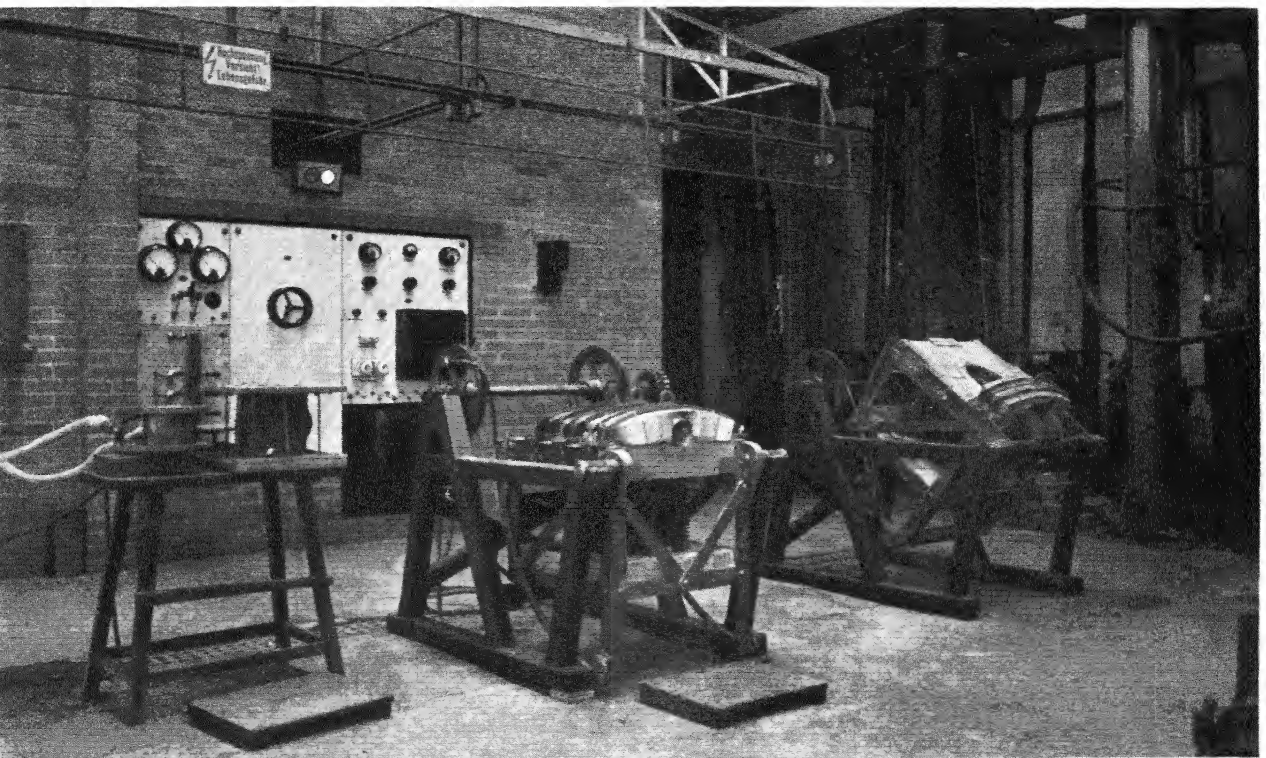


Abb. 3 Hochfrequenzschmelzanlage des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Eisenforschung

Legen wir uns nun die Frage vor, welche Bedeutung dem im Hochfrequenzofen gegebenen neuen Schmelzgerät für die Stahlerzeugung beizumessen ist, und welche Faktoren sich in dieser Beziehung besonders günstig auszuwirken vermögen, so müssen wir beachten, daß die Geschichte der Edelstahlerzeugung in ihrem Ablauf durch den Wettstreit zweier Faktoren bestimmt wird, durch das Streben nach Steigerung der Güte und nach Minderung der Erzeugungskosten. Die mit dem Jahre 1900 einsetzende lebhaftere Entwicklung des Elektrostahlofens hat diesem einen stetig wachsenden Anteil an der Gesamterzeugung von Edelstahl gesichert. Dabei ist die große technische Bedeutung des Elektrostahlofens vorwiegend in der durch ihn geschaffenen Möglichkeit begründet, aus minderem Einsatz mit verhältnismäßig niedrigen Umwandlungskosten Stähle zu liefern, die hinsichtlich ihrer Güte den alten Tiegelstahl zwar nicht ganz erreichen, dafür aber bei ungleich besserer Wirtschaftlichkeit in zahlreichen Fällen vollkommen ausreichende Werkstoffe darstellen. Die Massenerzeugung gewöhnlicher Handelsware ist dagegen durch den Elektroofen nicht merklich berührt worden.

Für den Hochfrequenz-Induktionsofen erfahren diese Verhältnisse durch die vorläufig noch unverhältnismäßig hohen Anlagekosten eine weitere Verschiebung. Von dem Hochfrequenzofen wird daher eine Beeinflussung der Edelstahlerzeugung nach der Seite der Wirtschaftlichkeit hin wenigstens im gegenwärtigen Zeitpunkt nicht erwartet werden können, seine Bedeutung kann vielmehr nur darin liegen, daß er den durch den Elektrostahlofen aufgenommenen und nicht zum Ziele geführten Wettbewerb gegen den Tiegelofen in qualitativer Hinsicht einen Schritt weiter führt.

Bereits in den ersten Arbeiten über den Hochfrequenz-Induktionsofen finden sich Bemerkungen über den günstigen Einfluß der Wirbelbewegung auf die Homogenisierung des Metallbades; infolge der gedrängten Form des Herdes tritt diese vom Niederfrequenzofen her bekannte Bewegung im Hochfrequenzofen wesentlich lebhafter auf. Die Untersuchungen des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Eisenforschung führten darüber hinaus zu der Erkenntnis, daß diese Bewegung ganz besonders wertvolle metallurgische Arbeitsmöglichkeiten bietet, indem sie bei den metallurgischen Umsetzungen der Stahlerzeugung im Sinne einer Be-

schleunigung aller Reaktion und einer vollständigeren Einstellung der Reaktionsgleichgewichte wirkt.

Während z. B. bei den Frischprozessen, die auf eine Beseitigung der im Eisen vorhandenen Verunreinigungen mit höherer Affinität zum Sauerstoff, wie Kohlenstoff, Silizium, Mangan und Phosphor, hinarbeiten, in den heute in der Stahlpraxis benutzten metallurgischen Geräten das genannte Ziel nur mehr oder weniger unvollständig und nach langdauernder Einwirkung von Schlacken erreicht wird, die Eisenoxyde in hohem Überschuß enthalten, erfolgt im Hochfrequenzofen das Frischen infolge der sich ständig erneuernden Berührungsfläche zwischen Metall und Schlacke mit einer bisher unbekannten Geschwindigkeit und bis zu außerordentlich hohen Reinheitsgraden auch ohne größere Überschüsse von Eisenoxyd in der Schlacke. Der Abfall des Kohlenstoffs und Mangans vollzieht sich z. B. in einer mit Frischerz behandelten Schmelze in wenigen Minuten bis zu sehr niedrigen Gehalten; so ging z. B. der Kohlenstoffgehalt in der überraschend kurzen Zeit von nur 2 Minuten von 0,14% auf weniger als den vierten Teil (0,03%) herunter.

Der damit erreichte Fortschritt erfährt eine weitere Verstärkung dadurch, daß die bei der Frischbehandlung unvermeidliche teilweise Oxydation des in großem Überschuß vorhandenen Grundmetalls vollständiger als bisher wieder rückgängig gemacht werden kann. Bei der starken Gütebeeinträchtigung, die das Verbleiben dieses Sauerstoffgehaltes im Stahle zur Folge hat, kommt dieser als Desoxydation bekannten Behandlung des Stahles für die Qualität des Erzeugnisses eine sehr wichtige Rolle zu. Infolge der lebhaften Badbewegung verläuft die Umsetzung des eisengebundenen Sauerstoffs mit dem zugefügten Desoxydationsmittel, Mangan, Silizium oder Aluminium, sehr schnell und vollständig, während gleichzeitig die sich dabei bildenden Desoxydationsprodukte unter Voraussetzung einer geeigneten Schlackenzusammensetzung wiederum sehr schnell und vollständig an die Schlacke gebunden werden. Die hohe Geschwindigkeit dieser Vorgänge gestattet daher ein Auswaschen des Sauerstoffs aus dem Metallbad ohne große Überschüsse an Desoxydationsmitteln in der Weise, daß nach einem ausreichenden Zusatz eines Desoxydationsmittels die Schmelze in dem Augenblick vergossen wird, in dem der Sauerstoff gebunden und in die Schlacke übergeführt

ist. Die hierzu erforderlichen Zeiten sind, wie die Versuche zeigen, nur kurz und die Gehalte des gießfertigen Stahles an Beimengungen bei richtiger Bemessung der Zuschläge gering.

Die Richtigkeit dieser Schlüsse ist wiederholt durch die Erschmelzung sehr reiner kohlenstoffarmer Stähle belegt worden; bei dem sehr geringen Kohlenstoffgehalt von 0,01% und Mangan- und Siliziumgehalt von nicht mehr als 0,15% waren diese Stähle rotbruchfrei und schärfsten Beanspruchungen, wie dem Auswalzen zu Rohren nach dem Stiefel- oder dem Ehrhardt-Verfahren, einwandfrei gewachsen.

Für die Herstellung höher gekohlter Stähle ergeben sich aus der lebhaften Rührbewegung noch günstigere Bedingungen, weil die Beseitigung des im Bade vorhandenen Sauerstoffs durch den Kohlenstoff erfolgt, dessen gasförmiges Reaktionsprodukt, Kohlenoxyd, dabei entweicht. Die Arbeitsweise ist hierbei derart, daß nach Abziehen der ersten oxydierenden Schlacke Kohlestücke auf das Bad gelegt werden, das im übrigen durch eine dichte, metalloxydfreie Schlacke abgedeckt ist. Die Badbewegung führt immer neue Teile der Schmelze an die Kohle heran, so daß die im Bade vorhandenen Oxyde fortlaufend unter Kohlenoxydentwicklung reduziert werden. Die so erzeugten Stähle sind daher auch ohne größeren Zusatz an Desoxydationsmitteln einwandfrei desoxydiert.

Die gekennzeichneten Vorteile erweisen sich auch für die Herstellung legierter Stähle in gleicher Weise wirksam; dabei kommt der Auswahl der für Sonderzwecke geeignetsten Zustellungen und Schlackenführungen eine wesentliche Bedeutung zu, doch würde es hier zu weit führen, auf weitere Einzelheiten und die mancherlei in den bisherigen Untersuchungen des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Eisenforschung gewonnenen Erfahrungen in diesen Fragen einzugehen.

Der Beweis einer Übertragbarkeit der besprochenen, in der Versuchsschmelzanlage des Eisenforschungsinstituts gewonnenen Ergebnisse auf betriebsmäßige Größenverhältnisse wurde durch einige Versuche mit einer 100-kW-Anlage und Einsatzgewichten bis zu 275 kg angestrebt. Der Einschmelzenergiebedarf stellte sich dabei mit Mindestwerten von 800 bis 900 kWst/t wesentlich günstiger als bei den viel kleineren Laboratoriumsschmelzen. Vorbehaltlich einer befriedigenden Lösung der Zustellungsfrage muß das Hochfrequenz-Schmelzverfahren nach den vorliegenden Ergeb-

nissen auch bei sehr zurückhaltender Beurteilung als in hohem Maße ausbaufähig bezeichnet werden; die heute bereits sichtbaren Ansätze lassen erkennen, daß die Stahlindustrie gewillt ist, den vorgezeichneten Weg zu einer Verbesserung der Erzeugungsverfahren von höchstwertigen Stahlsorten einer eingehenden Prüfung zu unterziehen und sich gegebenenfalls des ihr gebotenen neuen Hilfsmittels in größerem Umfange zu bedienen.

Die Bedeutung der Röntgenstrahlen für die Metallforschung

R. Glocker

Die hervorstechendste Eigenschaft der Röntgenstrahlen ist ihr großes Durchdringungsvermögen, das je nach der Art der Erzeugung der Strahlen und der chemischen Zusammensetzung des betreffenden Stoffes mehrere Zentimeter betragen kann. Die Tatsache, daß die Röntgenstrahlen eine von der Dicke und der chemischen Natur des durchstrahlten Mediums abhängige Schwächung (Absorption) erleiden, bildet die Grundlage der medizinischen Röntgenaufnahmen, die nichts anderes sind als Schattenbilder der verschieden dicken und aus verschiedenen Elementen bestehenden Teile des menschlichen Körpers (Knochenmasse, Weichteile usw.). Daß dasselbe Prinzip auch zur Untersuchung von Metallteilen auf Risse, Blasen u. a. benutzt werden kann, wurde schon von Röntgen erkannt. Aus dem Jahre 1897 ist eine wohlgelungene Aufnahme seines Jagdgewehrs mit Materialfehlern des Laufes überliefert. In der Entwicklung des Baues von Röntgenapparaten und Röntgenröhren liegt die Ursache dafür, daß eine praktische Anwendung dieser Methode der Metalluntersuchung erst in den letzten Jahren möglich wurde. Bei der Untersuchung von Metallen handelt es sich nämlich um viel stärker absorbierende Stoffe als bei den Objekten der medizinischen Röntgendiagnostik; infolgedessen sind sehr viel durchdringungsfähigere Strahlen notwendig, zu deren Erzeugung leistungsfähige Apparate für hohe Spannungen (200000 Volt) erforderlich sind. Solche Apparate wurden aber von der Technik erst konstruktiv ausgebildet, als in der Medizin, welche bis dahin das einzige Absatzgebiet der Röntgenindustrie war, sich das Bedürfnis nach Strahlungen von großem Durchdringungsvermögen für die Zwecke der Strahlenbehandlung geltend machte.

Mit der Untersuchung von Metallstücken auf Fehlstellen ist die Anwendung der Röntgenstrahlen auf metallo-

graphische Probleme noch lange nicht erschöpft; dies ist wohl die bekannteste, aber nicht die wichtigste Verwendung der Röntgenstrahlen in der Metallkunde. Viel bedeutender sind die Methoden, welche auf der Laueschen Entdeckung der Beugung der Röntgenstrahlen in Kristallen beruhen. Abgesehen von der ungeheuren Bereicherung der naturwissenschaftlichen Erkenntnis von dem Wesen der Strahlung und der Atome, wurde dadurch zum erstenmal ein Einblick in die bisher verschlossene Welt des inneren Aufbaues der Kristalle aus Atomen eröffnet und damit der Metallforschung, die fast ausnahmslos mit Metallen in kristalliner Form sich zu befassen hat, neue Bahnen gewiesen.

Auf der Entdeckung von Laue beruht ferner die Röntgenspektroskopie, die Zerlegung der Röntgenstrahlen in Strahlen von verschiedener Wellenlänge mit Hilfe eines Kristalles. Dieses Prinzip bildet im Verein mit der Eigenschaft der Atome bei Röntgenbestrahlung selbst wieder eine, und zwar für jede Atomart charakteristische Strahlung auszusenden, die Grundlage der Röntgenspektralanalyse, welche die chemische Zusammensetzung von Stoffen zu ermitteln gestattet.

Die Bedeutung der Röntgenstrahlen für die Metallforschung ist somit eine dreifache:

1. Die Durchstrahlung von Metallstücken zur Untersuchung auf Fehlerfreiheit.

2. Die Spektralanalyse zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Metallen, insbesondere von Legierungen.

3. Die Aufnahme von Beugungsbildern zur Erforschung der Atomanordnung in Metallen (Metallstruktur) bzw. zur Bestimmung der Kristallage in Metallen (Metalltextur) und deren Einfluß auf die technologischen Eigenschaften (Festigkeit, Dehnung, Härte, Korrosion usw.).

1. Die Durchstrahlungsmethode.

Befindet sich in einem Gußstück (Abb. 1) bei F eine Luftblase, so haben die Röntgenstrahlen an dieser Stelle im Metall eine kleinere Dicke zu durchdringen als in der Umgebung; infolgedessen ist die photographische Platte P an der unter F liegenden Stelle etwas stärker geschwärzt. Hätte sich bei F eine Ausseigerung eines stärker absorbierenden Bestandteiles, z. B. Blei in Messing,

befunden, so wäre die photographische Platte an der entsprechenden Stelle weniger geschwärzt als in der Umgebung.

Wenn es sich nun darum handelt, in möglichst dicken Metallstücken noch möglichst kleine Fehler, wie z. B. Risse, die unter Umständen später verhängnisvolle Folgen bei der Verwendung des Stückes haben können, sicher nachzuweisen, so müssen die einzelnen Faktoren, die für die Bildentstehung maßgebend sind, systematisch untersucht werden. Durch Arbeiten von Sterzel und Neeff sind in den letzten Jahren die Grundlagen dieses Verfahrens eingehend erforscht worden.

Zu einer deutlichen Erkennbarkeit einer Fehlstelle ist es erforderlich, daß die Strahlung, welche an der unter F liegenden

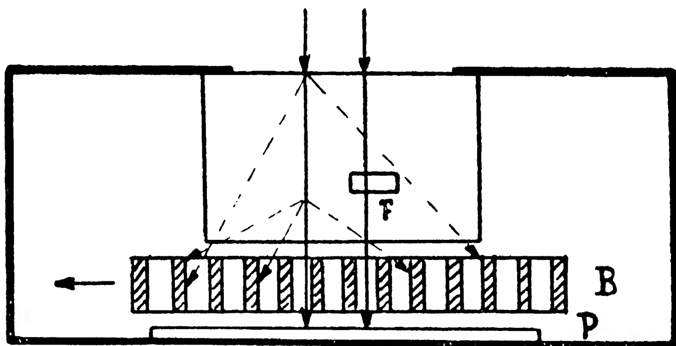


Abb. 1
Anordnung zur Durchstrahlung von Metallstücken

Stelle auf die Platte auftrifft, sich möglichst stark in bezug auf ihre Intensität von den auf andere Punkte der Platte auftreffenden Strahlen unterscheidet. Es läßt sich nun zeigen, daß dieser Kontrast um so größer wird, je geringer das Durchdringungsvermögen der Strahlen ist. Geringes Durchdringungsvermögen bedeutet aber eine außerordentliche Erhöhung der Aufnahmezeit. Die Forderung, möglichst wenig durchdringungsfähige Strahlen zu verwenden, um starke Kontraste zu erzielen und damit die Möglichkeit des Nachweises kleinster Fehler zu erlangen, widerstreitet somit der aus wirtschaftlichen Gründen erhobenen Forderung einer Verkürzung der Aufnahmezeit.

Durch besondere Versuche ist nun ein für allemal die günstigste Strahlungsqualität für eine Reihe besonders wichtiger Metalle

ermittelt worden, und zwar ausgedrückt durch die zum Betrieb der Röntgenröhre erforderliche Spannung, z. B. 80 K. V. für 4 cm Aluminium, 110 K. V. für 10 cm Aluminium, 200 K. V. für 6 cm Eisen (1 K. V. = 1000 Volt).

Weitere Fortschritte in bezug auf die Erkennbarkeit kleinster Einschlüsse wurden erzielt durch Abschirmung der im Metallstück entstehenden Sekundärstrahlen; jeder von Röntgenstrahlen getroffene Körper sendet selbst wieder Röntgenstrahlen aus. Die Sekundärstrahlen des Metallstückes treffen nun unter allen möglichen Winkeln auf die photographische Platte auf und verursachen eine gleichmäßige Schwärzung, in der die feinen Kontraste des Schattenbildes des Stückes untergehen. Zur Abschirmung dieser störenden Strahlung wird zwischen das Stück und die Platte eine Blende B (Abb. 1) eingeschaltet, die aus vielen, durch kleine Zwischenräume getrennten, zueinander parallelen Bleistreifen besteht. Die direkten Röntgenstrahlen können durch die Zwischenräume ungehindert hindurchgelangen, während der größte Teil der Sekundärstrahlen, nämlich alle die unter schiefen Winkeln auftreffenden, durch die Bleistreifen abgehalten werden. Der Übelstand, daß die Bleistreifen selbst einen Schatten auf dem Bild verursachen, läßt sich durch eine gleichförmige Bewegung der Blende in der Pfeilrichtung vermeiden; die Bleistreifen überdecken dann alle Teile der Platte gleich lang und kommen somit nicht zur Abbildung. Zur Abhaltung der im Röntgenraum selbst entstehenden Sekundärstrahlung wird in der aus Abb. 1 ersichtlichen Weise die ganze Anordnung mit einem an das Stück dicht anschließenden Bleischutz umgeben.

Die erzielte Wirkung ist eine sehr günstige: Bei einem Aluminiumgußblock sind bei Aufnahmen mit dieser Anordnung noch Luftblasen von 0,3 mm Ausdehnung (in der Strahlrichtung) deutlich erkennbar, während sonst Blasen von weniger als 1,2 mm nicht mehr nachgewiesen werden konnten.

Die Frage nach der Grenze der Erkennbarkeit kleinster Einschlüsse führt auf ein physikalisch-physiologisches Problem, das sich so formulieren läßt: „welches ist der günstigste Schwärzungsgrad, damit die Verschiedenheit zweier Schwärzungen dem Auge möglichst deutlich erkennbar wird?" Die Untersuchungen von Neeff haben gezeigt, daß das Weber-Fechnersche Grundgesetz der Physiologie hier nicht gültig ist; die Unterschiedsschwelle des Auges, das

heißt der kleinste wahrnehmbare Schwärzungsunterschied, hängt in verwickelter Weise vom Schwärzungsgrad ab und erreicht bei mittleren Schwärzungsgraden (0,7—0,9 absolute Schwärzung) ihren Höchstwert. Belichtet man also die Aufnahmen so, daß diese Schwärzungsgrade erreicht werden, so hat man alle Möglichkeiten zur Erkennung kleinster Kontraste bei kürzester Expositionszeit ausgenutzt.

Weitere Fortschritte für die Zukunft werden sich durch Verbesserung des Röntgenröhrenbaues erreichen lassen. Kleine Schattendifferenzen lassen sich um so leichter erkennen, je schärfer sie gegen die Umgebung auf dem Bild abgegrenzt sind Die Ausgangsstelle der Röntgenstrahlen in der Röhre, der „Brennfleck" auf der Antikathode, muß möglichst punktförmig sein. Bei der Entstehung der Röntgenstrahlen findet immer eine starke Wärmeentwicklung statt, weil nur etwa 1% der Energie der Kathodenstrahlen in Röntgenenergie, dagegen 99% in Wärme verwandelt werden. Die Erhitzung ist so groß, daß das schwerschmelzbare Wolfram (Schmelztemperatur 3400° C), als Antikathodenmaterial verwendet, flüssig wird, wenn nicht besondere Kühlvorrichtungen verwendet werden. Die Wärmeentwicklung setzt der Belastung einer Röntgenröhre mit Strom und Spannung eine obere Grenze; diese Grenze liegt offenbar um so niederer, je kleiner der Brennfleck ist, weil sich dann die gleiche Energie auf eine kleinere Fläche verteilt. Während schon sehr leistungsfähige Röhren mit scharfem Brennfleck für medizinische Aufnahmen mit niederen Spannungen vorhanden sind, harrt das Problem einer entsprechenden Röhre für höchste Spannungen noch seiner Lösung.

Die technische Bedeutung des Verfahrens der Röntgendurchstrahlung von Metallstücken liegt darin, daß die Röntgenprüfung eine Untersuchung der fertigen Werkstücke ohne Beschädigung ermöglicht. Die üblichen Methoden der Materialprüfung arbeiten mit Stichproben, indem eine Reihe von Stücken gleicher Fertigung zersägt und innerlich besichtigt wird. Infolgedessen können sie keine absolute Sicherheit gewähren, daß das betreffende zur Verwendung bestimmte Stück fehlerfrei ist. Dies ist aber von hoher Bedeutung für solche Stücke, von deren Eigenschaften unter Umständen Menschenleben abhängig sind, wie z. B. Flugzeugpropeller aus Aluminium. Auch für die Prüfung von Schweißnähten hat das Röntgenverfahren sich als nützlich

erwiesen, weil auf diese Weise die Leistungen der verschiedenen Schweißverfahren (autogene Schweißung, Lichtbogenschweißung usw.) am sichersten festgestellt werden können (Kantner und Herr). Mitunter kann die Röntgenprüfung auch in wirtschaftlicher Hinsicht Vorteile bieten, indem hochwertige Werkstoffe vor der Bearbeitung zur Ausscheidung schlechten Materiales untersucht werden. Bei der Herstellung von Schnelldrehstählen und Fräsern aus Stellit traten häufig nach einigem Gebrauch der Werkzeuge Defekte auf, die auf innere Einschlüsse (Gußblasen) zurückzuführen waren. Trotz der vorzüglichen Eigenschaften des Stellites war die Verwendung der Werkzeuge wegen ihrer geringen Lebensdauer unwirtschaftlich. Diesem Übelstand konnte dadurch abgeholfen werden, daß alle Stellitbarren vor der Verarbeitung mit Röntgenstrahlen photographiert wurden, und daß die durch schwarze Flecken auf dem Bild (Abb. 2) kenntlichen Stellen mit inneren Blasen ausgeschnitten wurden.

2. Die Röntgenspektralanalyse.

Die Versuche auf der von Bunsen und Kirchhoff begründeten optischen Spektralanalyse Verfahren zur quantitativen Bestimmung der chemischen Zusammensetzung eines Stoffes auszuarbeiten, sind daran gescheitert, daß das optische Spektrum außerordentlich viele Spektrallinien enthält, und daß die Intensität der Linien eines Elementes von der Art der Erzeugung des Spektrums (Funken- oder Bogenspektrum) abhängt. Erst die von de Gramont begründete und von Gerlach systematisch untersuchte Methode der sogenannten „letzten Linien" im Ultraviolett scheint in dieser Hinsicht günstigere Aussichten zu bieten.

Beim Röntgenspektrum liegen die Verhältnisse wesentlich einfacher; das Spektrum eines Elementes enthält nur einige wenige Linien und die Intensität der Linien einer Gruppe ist von der Art der Erregung, das heißt von der Spannung an der Röhre völlig unabhängig, wenn nur die Spannung so groß ist, daß die Linien überhaupt auftreten können. Außerdem ist das Spektrum aller Elemente dem Aussehen nach gleich; nur die Lage der Linien ist von Element zu Element um einen bestimmten Betrag verschoben. Von wesentlicher Bedeutung ist die Eigenschaft des Röntgenspektrums, daß es durch den Bau des Atomes und nicht des Moleküles bedingt ist; Eisen als Oxyd oder als

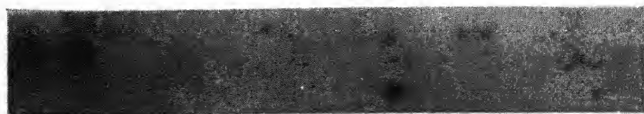


Abb. 2
Röntgenaufnahme von Stellit mit Gußblasen



Abb. 4
Röntgenspektralaufnahmen
Linienspektren (oben)
Absorptionsspektrum (unten)

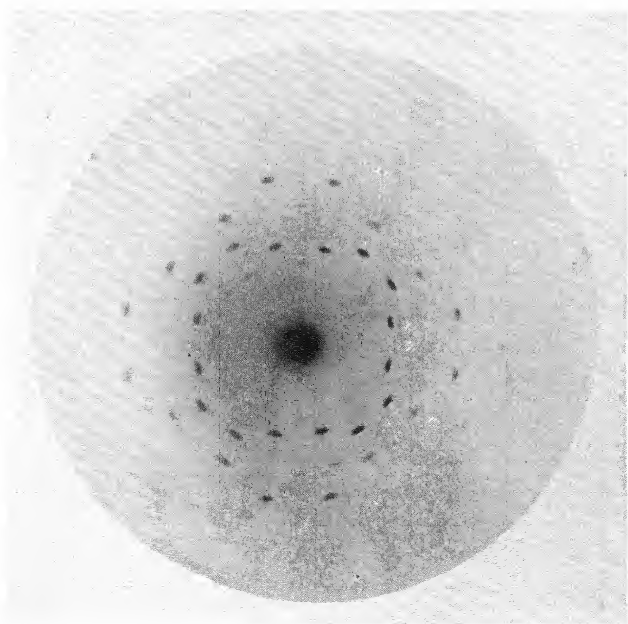


Abb. 6
Lauebild von einem Zinksulfidkristall



Abb. 10 Debyeaufnahme von Aluminium

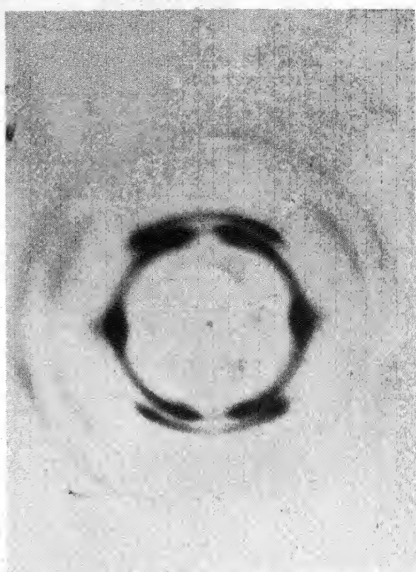


Abb. 11
Röntgenbild eines Messingbleches

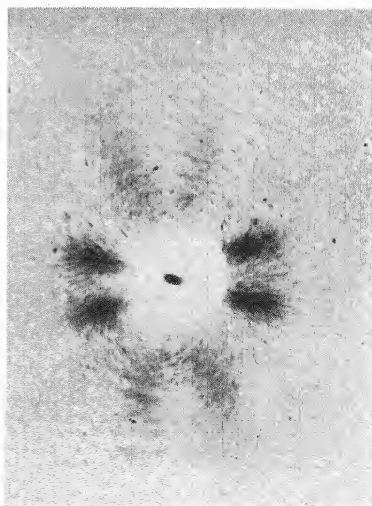


Abb. 13
Röntgenbild
eines rekristallisierten Messingbleches

Legierungsbestandteil oder als Eisensalz liefert die gleichen Spektrallinien wie reines Eisen. Dieses abweichende Verhalten des Röntgenspektrums gegenüber dem optischen Spektrum ist damit zu erklären, daß im ersten Fall die inneren Elektronen des Atomes, im letzteren Fall die äußeren Elektronen, deren Gruppierung von der Art der Bindung des Atomes an andere Atome abhängt, die Aussendung der Strahlung bewirken.

Das Prinzip der Röntgenspektroskopie ist in Abb. 3 schematisch dargestellt. Das Prisma oder das Strichgitter des optischen Spektrographen wird ersetzt durch einen Kristall K, auf den das durch die spaltförmige Blende B eng begrenzte Röntgenstrahlenbündel unter einem Winkel φ auffällt. Ein Teil

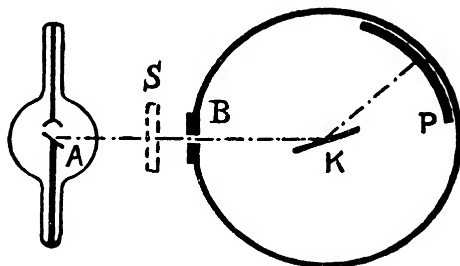


Abb. 3
Prinzip der Röntgenspektroskopie

der Strahlung wird durch Beugung an den gesetzmäßig angeordneten Atomen des Kristalles, z. B. eines Steinsalzkristalles, von ihrer geradlinigen Fortpflanzungsrichtung abgelenkt und trifft auf den photographischen Film P. Die Ablenkungsrichtung ergibt sich nach Bragg aus den optischen Reflexionsgesetzen, wobei noch die Bedingung hinzutritt, daß unter einem Winkel φ nur eine ganz bestimmte Wellenlänge reflektiert werden kann, welche von der Gitterkonstante d des Kristalles abhängt; d ist der submikroskopisch kleine Abstand zweier aufeinanderfolgender, zur Oberfläche paralleler, mit Atomen besetzter Ebenen (Netzebenen). Für die zur Würfelebene des Steinsalzes parallelen Netzebenen ist d gleich $2{,}814 \cdot 10^{-8}$ cm.

Die verschiedenen in der einfallenden Strahlung enthaltenen Wellenlängen können nun dadurch räumlich voneinander getrennt werden, daß der Winkel φ während der Aufnahme kontinuierlich

verändert wird durch Drehung des Kristalles um eine zur Zeichenebene senkrechte Achse.

Das auf der photographischen Platte entstehende Bild zeigt Abb. 4. Außer der allgemeinen Schwärzung, dem sogenannten „kontinuierlichen Spektrum" treten an einzelnen Stellen Spektrallinien auf, deren Lage charakteristisch ist für die Wellenlängen der Eigenstrahlung des Stoffes, aus dem die Antikathode der Röhre — im vorliegenden Falle Wolfram — verfertigt ist.

Durch die umfassenden Untersuchungen zahlreicher Forscher, insbesondere von Siegbahn und seinen Mitarbeitern, sind sämtliche Wellenlängen der Röntgen-Spektrallinien aller Elemente so genau bekannt, daß umgekehrt aus der Lage der Spektrallinien auf einer Aufnahme angegeben werden kann, welche Atomarten auf der Antikathode der Röntgenröhre sich befunden haben.

Für die Erzeugung eines Linienspektrums (Abb. 4, oben) ist es also wesentlich, daß die Röntgenröhre geöffnet werden kann, um die zu analysierende Substanz in Pulverform an der Stelle des Brennflecks der Röhre aufbringen zu können. Die Röhre muß daher während der Aufnahme dauernd mit einer Luftpumpe verbunden sein, weil Röntgenstrahlen nur in sehr verdünnten Gasen (Druck kleiner als $^1/_{1000}$ mm Quecksilber) erzeugt werden können.

Zur Aufnahme des Absorptionsspektrums (Abb. 4, unten) können gewöhnliche technische Röntgenröhren, die in evakuiertem Zustande geliefert werden, Verwendung finden. Der zu untersuchende Stoff wird als dünne Schicht (S in Abb .3) vor der Spaltblende des Röntgenspektrographen angebracht und durchstrahlt. Die Elemente haben die Eigenschaft, von einer für jedes Element charakteristischen Wellenlänge an die Strahlen viel stärker zu absorbieren. Die Folge davon ist eine plötzliche sprungartige Abnahme der Schwärzung des kontinuierlichen Spektrums auf der Platte. Aus der Lage dieses Sprunges, der „Absorptionskante" genannt wird, kann ermittelt werden, welches Element der durchstrahlte Stoff enthält.

Die Spektrallinien sind sehr viel intensiver als die entsprechenden Wellenlängen des kontinuierlichen Spektrums. Für die qualitative Spektralanalyse, das heißt für die Feststellung, welche Elemente in einem Stoff vorkommen, wird man daher das Linienspektrum dem Absorptionsspektrum vorziehen. Die Grenze der röntgenspektroskopischen Nachweisbarkeit beträgt günstigstenfalls

0,05%; Elemente, die mit 0,1% in dem Stoff vorkommen, sind in allen Fällen noch wahrnehmbar. So konnte z. B. in einem sehr reinen Wolfram ein Urangehalt von 0,05% noch sicher festgestellt werden. Die Röntgenspektralanalyse erreicht nicht die Empfindlichkeit der chemischen Methoden; dafür aber besitzt sie den großen Vorteil der Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung. Wie die Mineralanalysen von Goldschmidt und von v. Hevesy zeigen, leistet gerade beim Vorliegen verschiedener chemisch gleichartiger und schwierig zu analysierender Elemente (z. B. Platinmetalle) die röntgenspektroskopische Analyse gute Dienste. Noch größere praktische Bedeutung wird sie erlangen, wenn es einmal gelingen wird, ihr Anwendungsgebiet auf die leichtatomigeren Elemente als Kalium auszudehnen; es sei nur an die Bestimmung kleiner Mengen von Silizium, Phosphor, Schwefel u. a. im Stahl erinnert. In dieser Richtung sind noch erhebliche experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden, weil die Erzeugung und Messung dieser äußerst langwelligen und leichtabsorbierbaren Röntgenstrahlen mit der bisherigen spektrographischen Methode nicht durchführbar ist.

Abgesehen von den leichtatomigen Elementen bildet die qualitative Röntgenspektralanalyse ein in sich abgeschlossenes Verfahren; dagegen ist die quantitative Analyse, die Ermittlung der Mengenanteile der einzelnen Elemente in einem Stoff, noch im Entwicklungsstadium begriffen. Es ist nämlich aus verschiedenen Gründen nicht möglich, aus der Intensität entsprechender Spektrallinien zweier Elemente direkt auf die Mengenanteile der Elemente in der untersuchten Substanz zu schließen: Die Empfindlichkeit der photographischen Platte hängt von der Wellenlänge der Röntgenstrahlen ab; die Schwärzung ist ferner nur in engen Grenzen proportional mit der auftreffenden Strahlungsintensität. Das Strahlungsvermögen der Elemente ist von der Spannung an der Röhre abhängig und ist bei gleicher Spannung keineswegs gleich. Dazu kommt, daß die auf der heißen Antikathode befindlichen Atomarten in verschieden starker Weise verdampfen, so daß sich die Zusammensetzung des Stoffes während der Aufnahmezeit ändert; bei einer Messingaufnahme von kurzer Dauer sind z. B. die Zinklinien im Verhältnis zu den Kupferlinien stärker als bei einer solchen von langer Dauer.

Die Grundlage der quantitativen Spektralanalyse mit Hilfe des

Linienspektrums bildet das von Coster, v. Hevesy und Mitarbeitern ausgearbeitete Zumischungsverfahren. Ist z. B. der Zinngehalt einer Legierung zu bestimmen, so werden der pulverisierten Legierung genau bekannte, aber wechselnde Mengen von Antimon zugesetzt und spektroskopisch geprüft. Antimon und Zinn liefern Linien, die im Spektrum dicht aufeinanderfolgen, so daß die Fehler infolge verschiedener Anregungsbedingungen, wechselnder Empfindlichkeit der photographischen Platte u. a., in Wegfall kommen. Bei der Untersuchung von Tantalerzen durch v. Hevesy, lieferte das Verfahren gute Ergebnisse. In anderen Fällen versagte es völlig; fremde Beimengungen, wie z. B. Gips im Fall der Zinnbestimmung, bewirken eine Änderung der Intensität der Linien des Zinns gegenüber der des Antimons, die wahrscheinlich auf eine verschiedene Verdampfung der Zinn- und Antimonatome zurückzuführen ist.

Weitere Fortschritte sind zu erreichen, wenn die Eigenstrahlung der Atome kalt angeregt wird. Es ist bekannt, daß nicht bloß Kathodenstrahlen, sondern auch Röntgenstrahlen die Fähigkeit besitzen, die Eigenstrahlung der Atome zu erregen. Die Hauptschwierigkeit liegt im letzteren Falle in der geringen Ausbeute an Eigenstrahlung, so daß sehr lange Aufnahmezeiten notwendig werden. Nach eigenen Versuchen des Verfassers lassen sich diese störenden Abhängigkeiten der Intensitätsverhältnisse von fremden Beimengungen tatsächlich vermeiden, wenn der zu untersuchende Stoff zwischen Röntgenröhre und Spektrograph so angebracht wird, daß nur Röntgenstrahlen auf ihn auftreffen können. Während das übliche Verfahren bei einer Vanadiumbestimmung eines Stahles durch Zumischung des benachbarten Elementes Titan, falsche Werte lieferte, sobald sich größere Mengen von Wolfram, was bei den Vanadiumstählen immer der Fall ist, in dem Stahl befanden, ergab die Analyse bei Kalterregung des Spektrums eine volle Unabhängigkeit der Vanadiumbestimmung vom Wolframgehalt. Auf diesem Wege läßt sich also das Problem der quantitativen Röntgenspektralanalyse prinzipiell lösen.

Mit Hilfe des Absorptionsspektrums kann durch Messung des Schwärzungssprunges an der Absorptionskante nach einem vom Verfasser früher angegebenen Verfahren für die Elemente, die hochatomiger sind als Molybdän, eine quantitative Bestimmung mit gutem Erfolg durchgeführt werden. Das Verfahren ist be-

sonders dann sehr geeignet, wenn das zu bestimmende Element sich in Gemeinschaft weniger stark absorbierender Elemente befindet. Ein Ausbau des Verfahrens, das im Gegensatz zu den chemischen Methoden eine Analyse eines Stoffes auch in fester Form (Blech, Pulver) ermöglicht, und eine Ausdehnung auf die leichtatomigen Stoffe erscheint für die technischen Anwendungen aussichtsreich zu sein.

Die quantitative Röntgenspektralanalyse ist für die Metallforschung von erheblichem Wert, weil sie eine beträchtliche Abkürzung der Bestimmung mancher chemisch nur durch langwierige Trennoperationen zu analysierender Elemente ermöglicht (z. B. Molybdän und Vanadium im Stahl, Iridium im Platin u. a.). Außerdem besitzt die Röntgenspektralanalyse den großen Vorteil, nur minimale Stoffmengen von einigen Milligramm zu benötigen; sie liefert noch brauchbare Ergebnisse in Fällen, in denen eine chemische Bestimmung infolge von Stoffmangel überhaupt nicht mehr möglich ist.

3. Röntgenbeugungsaufnahmen.

A. Die Erforschung des inneren Baues von Metallkristallen.

Betrachtet man mit dem Mikroskop die polierte und mit einer geeigneten chemischen Flüssigkeit geätzte Oberfläche eines technischen Metalles, so sieht man zahlreiche unregelmäßig begrenzte Felder verschiedener Helligkeit, deren Berandung die einzelnen Metallkörner voneinander trennt. Durch besondere Mittel ist es möglich, Metalle von so grobem Korn herzustellen, daß die einzelnen Körner direkt mit dem Auge wahrnehmbar sind und näher untersucht werden können. Es zeigt sich, daß jedes Korn ein einheitlicher Kristall ist, der sich aber von den in der Natur frei gewachsenen Kristallen dadurch unterscheidet, daß die für Kristalle typischen regelmäßigen Begrenzungsflächen infolge der Wachstumshemmung durch die umgebenden Metallkörner fehlen. Die Regelmäßigkeit der äußeren Form ist nämlich nicht das entscheidende Kennzeichen eines Kristalles, sondern der innere Aufbau. Die innere Struktur ist aber bei einem Kriställchen eines technischen Metalles genau dieselbe wie bei einem in der Natur sich frei findenden Kristall desselben Elementes (z. B. Korn des Kupferbleches und

natürlicher Kupferkristall). Es ist ohne weiteres verständlich, daß ein wesentlicher Teil der Eigenschaften eines Metalles in den Eigenschaften des einzelnen Kornes und damit in der besonderen Art der Atomanordnung im Metallkristall begründet sein muß. Die Erforschung der Kristallstruktur, wie sie durch die Röntgenmethoden nunmehr möglich geworden ist, ist daher ein wichtiges Hilfsmittel zur Ergründung der Metalleigenschaften und des Wesens des metallischen Zustandes.

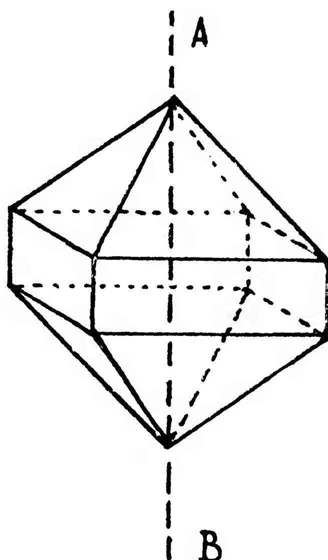


Abb. 5
Kristall mit Symmetrieachse

Daß **Kristalle in regelmäßiger Weise aus Atomen oder Molekülen aufgebaut** sein müssen, war von der kristallographischen Forschung schon vor der Entdeckung der Röntgenstrahlenbeugung gefolgert worden aus der Regelmäßigkeit der äußeren Gestalt und der Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften in den verschiedenen Richtungen. Die Zerreißfestigkeit eines Kupferkristalles ist z. B. senkrecht zur Oktaederfläche mehr als doppelt so groß als senkrecht zur Würfelfläche. Die Gesetzmäßigkeiten, welche die Form und die Eigenschaften der Kristalle beherrschen, sind Gesetze der Symmetrie (Symmetrieebenen und Symmetrieachsen). Der in Abb. 5 dargestellte Kristall ist symmetrisch in bezug auf die Richtung AB als Achse. Bei Drehung

um je 90 Grad kommen alle Ebenen miteinander zur Deckung, sodaß der Kristall für den Beschauer in jeder der vier Stellungen den gleichen Anblick bietet. Die bei jeder solchen Drehung sich deckenden Richtungen sind physikalisch gleichwertig; die Zerreißfestigkeit, Wärmeleitung, Elektrizitätsleitung, der Angriff durch Säuren und so fort, ist in gleichwertigen Richtungen gleich groß. Es liegt nun der Gedanke nahe, zu vermuten, daß auch die Anordnung der Atome, aus denen die Kristalle bestehen, immer in gleichwertigen Richtungen gleich ist. Durch die Arbeiten von Bravais, Sohncke, Schönfließ, Groth, Niggli u. a. ist durch rein geometrische Überlegungen über die möglichen Kombinationen der verschiedenen Arten von Symmetrieeigenschaften ein kunstvolles Gebäude, die Lehre von den 230 verschiedenen Raumgruppen, aufgerichtet worden, welche eine Beschreibung aller überhaupt möglichen Atomanordnungen in Kristallen beliebiger Zusammensetzung enthält. Den fehlenden Schlußstein dieses genialen Werkes lieferte die Lauesche Entdeckung, indem sie die Lage der Atome aus ihrer Beugungswirkung gegenüber den Röntgenstrahlen erschloß und damit den unmittelbaren experimentellen Beweis für die Richtigkeit jener kühnen Gedankenbilder erbrachte.

In dem grundlegenden Versuch von Laue, Friedrich und Knipping wurde eine dünne Kristallplatte von einigen Zehntelmillimetern Dicke von einem engen Röntgenstrahlenbündel durchstrahlt. Eine hinter dem Kristall aufgestellte photographische Platte zeigte nach dem Entwickeln das in Abb. 6 enthaltene eigenartige Bild: der schwarze Fleck des direkt hindurchgegangenen Strahlenbündels ist in einer ganz regelmäßigen Weise von kleineren schwarzen Flecken umgeben, die, wie die theoretische Auswertung des Bildes ergibt, von einer Beugung der Röntgenstrahlen an den einzelnen mit Atomen besetzten inneren Ebenen des Kristalles herrühren. Die Lage der Flecken ist derartig symmetrisch, daß bei Drehung des Bildes um je 90 Grad um eine zur Papierebene senkrechte, durch den Bildmittelpunkt gehende Achse alle Flecken miteinander zur Deckung kommen. Dies ist im inneren Aufbau des Kristalles begründet; die Durchstrahlungsrichtung ist nämlich im Fall der Aufnahme Abb. 6 eine Symmetrieachse. Ganz allgemein gilt, daß das Lauebild die Symmetrie des Kristalles in bezug auf die Durchstrahlungsrichtung zum Ausdruck bringt. Bei einer Änderung der Durchstrahlungs-

richtung ergibt sich ein Bild von ganz anderer Punktlage. Da die Kristalle auf Grund ihrer Symmetrieeigenschaften in 7 Kristallsysteme eingeteilt werden, so ermöglicht die Laueaufnahme eine einfache Bestimmung der Symmetrie in den wichtigsten Richtungen und damit der Zugehörigkeit zu einem bestimmten Kristallsystem; dies ist der erste Schritt auf dem mühsamen Wege einer

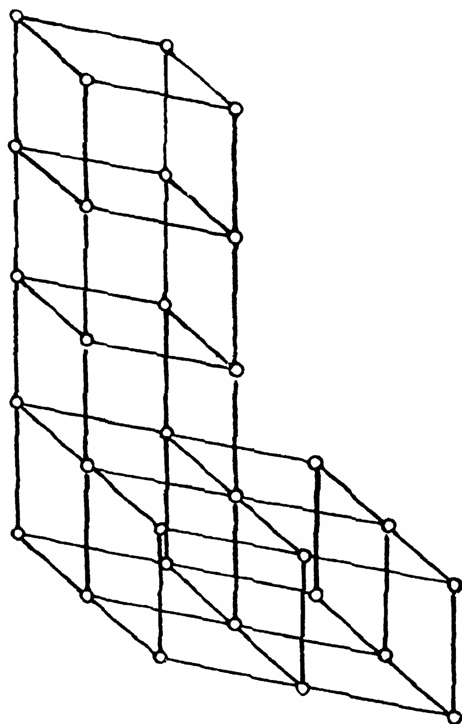


Abb. 7
Raumgitter eines triklinen Kristalles

vollständigen Strukturbestimmung. Die Ermittlung der Lagen der einzelnen Atome aus dem Lauebild durch Auswertung der Richtung und Intensität der gebeugten Strahlen liefert nur bei einfachen Kristallstrukturen eine glatte Lösung. Man benützt hierzu lieber eine Abänderung der Laueaufnahme, die darin besteht, daß der Kristall während der Aufnahme um eine Achse langsam gedreht wird, wobei als Strahlungsquelle nur eine einzige Röntgenwellenlänge dient. Das von Seemann, Polanyi, Schiebold, Mark, und anderen entwickelte und vervollkommnete „Drehkristall-

verfahren" ist in Deutschland die vorherrschende Methode der Kristallbestimmung geworden. Sie besitzt den großen Vorzug, daß die Anordnung der Atome auf der zur Drehrichtung parallelen kristallographischen Richtung unmittelbar aus der Aufnahme entnommen werden kann. Durch Einstellung der wichtigsten Richtungen in die Drehachse ergibt sich dann ein ausreichendes Material zur Bestimmung der Lage aller Atome.

Eine Vorstellung vom inneren Aufbau eines Kristalles auf Grund der neueren Forschungen gibt die Zeichnung in Abb. 7. Jeder Kristall besteht aus einer lückenlosen Aneinanderreihung submikroskopisch kleiner Zellen (Elementarzellen) von der

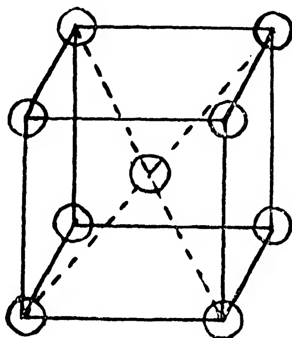


Abb. 8
Kubisch raumzentriertes Gitter

Form eines Parallelepipedes, dessen Winkel und Kantenlängen je nach dem Kristallsystem und der Kristallart verschieden sind. Eine solche Anordnung heißt „Raumgitter". Bei dem in Abb. 7 gezeichneten Raumgitter, das dem triklinen Kristallsystem angehört — die drei Kanten und die drei Winkel sind verschieden groß — sitzt ein Atom an den Ecken jeder Zelle. Das einfachste Raumgitter ist das kubische; die drei Kanten sind gleich lang, und die drei Winkel sind alle 90 Grad. Eine Abart des kubischen Raumgitters, bei dem auch in der Mitte der Elementarzelle ein Atom liegt, das sogenannte „raumzentriert-kubische Raumgitter" (Abb. 8), findet sich häufig bei Metallen, z. B. Eisen, Chrom, Wolfram, Molybdän, Tantal. Die Kristallstruktur der genannten Metalle unterscheidet sich dann nur durch die Länge a der Kante des Würfels; für Eisen ist $a = 2{,}87 \cdot 10^{-8}$ cm, für Wolfram $a = 3{,}15 \cdot 10^{-8}$ cm. Es handelt sich also um außerordentlich kleine Größen, die mit dem besten Mi-

kroskop nicht wahrnehmbar gemacht werden könnten, da sie viel kleiner sind als die kürzeste Wellenlänge des sichtbaren Lichtes. Dagegen ist es mit Röntgenstrahlen leicht möglich, diese Zahlen trotz ihrer Kleinheit mit einer Genauigkeit von $1/_{30}$ Prozent zu messen.

Obgleich es in neuerer Zeit Czochralski, Hausser u. a. gelungen ist, große Metallkristalle zu züchten, so treten doch viele Probleme in der Metallkunde auf, bei denen große Kristalle nicht zur Verfügung stehen, so daß die Anwendung des Drehkristallverfahrens unmöglich ist. In solchen Fällen ist das von Debye angegebene Verfahren der „Pulveraufnahme" anzuwenden, dessen Prinzip aus Abb. 9 ersichtlich ist. Ein durch die Blende B ausgeblendetes Strahlenbündel, das nur Strahlen einer einzigen Wellenlänge enthält, trifft bei O auf ein mit dem Kristallpulver gefülltes dünnwandiges Glasröhrchen von etwa 1 mm Durchmesser. Die Wand der zylindrischen Kamera ist mit einem photographischen Film FPF′ bedeckt, auf dem nach der Entwicklung Teile von Ringen sichtbar[1] (Abb. 10) werden. Diese Debyeringe kommen in folgender Weise zustande: Nach der früher erwähnten Beziehung zwischen der Wellenlänge λ der Röntgenstrahlen und dem Winkel ϑ zwischen Strahl und Kristallebene kann eine Beugung nur für gewisse Winkel ϑ stattfinden, deren Größe von der Wellenlänge und der Gitterkonstante d abhängt. Die Richtungen der von den verschiedenen Ebenenarten gebeugten Strahlen erhält man dadurch, daß man sich das einfallende Strahlenbündel an ihnen gespiegelt denkt. Wo liegen z. B. die gebeugten Strahlen der Würfelebenen eines kubischen Kristalls? Von den verschiedenen regellos orientierten Kriställchen kann nur eine kleine Anzahl der insgesamt vorhandenen Würfelebenen reflektieren, nämlich diejenigen, die gerade mit der Röntgenstrahlrichtung einen solchen Winkel ϑ bilden, daß $\lambda = 2 d \sin \vartheta$ ist. Alle von den Würfelebenen der beliebig gelegenen Kriställchen reflektierten Strahlen müssen auf dem Mantel eines Kegels um die Strahlrichtung mit dem Öffnungswinkel 2ϑ liegen. Was hier von den Würfelebenen gesagt wurde, gilt ganz allgemein für jede Ebenenart. Die Debyeringe sind die Schnittlinien dieser von den verschiedenen Ebenenarten gebeugten Strahlenbündel mit dem Film.

[1]) Die Auftreffstelle der direkten Strahlung ist auf dem Film nicht zu sehen, weil dieser zur Vermeidung einer Überstrahlung der photographischen Schicht durchlocht ist.

Die Lage und Intensität der Ringe ist abhängig von der Kristallstruktur und der Wellenlänge der zur Aufnahme benutzten Röntgenstrahlen. Da die letztere Größe bekannt ist, so kann man aus der Messung des Durchmessers der Debyeringe auf rechnerischem Wege die Elementarzelle des Raumgitters bestimmen. Zu einer vollständigen Strukturanalyse mit einer Ermittlung der Lage der Atome in der Gitterzelle reicht eine Debyeaufnahme im allgemeinen, abgesehen von ganz einfachen Fällen, nicht aus. Stoffe mit komplizierterem Kristallaufbau, von denen keine Einzel-

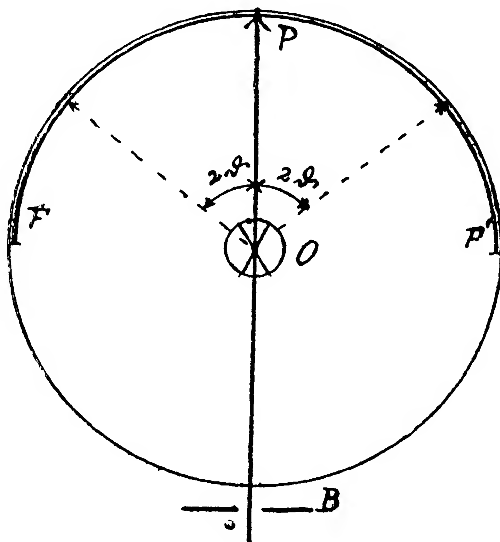


Abb. 9
Prinzip einer Debyeaufnahme

kristalle hergestellt werden können, gestatten daher zur Zeit noch keine vollständige Erforschung ihres inneren Aufbaues. Es wird eine Aufgabe der zukünftigen Forschung sein müssen, diese Lücke zu schließen, die gerade für die metallographischen Probleme der Mischkristalle und der intermetallischen Verbindungen bedeutungsvoll ist.

Bei der Debyeaufnahme ist es nicht unbedingt erforderlich, daß der Stoff in Pulverform vorliegt; er kann ebensogut als Draht oder als Blech angewandt werden. Verlangt wird nur, daß das einfallende Strahlenbündel auf eine große Zahl von Kristallen auftreffen kann. Eine Debyeaufnahme an einem einzelnen Kristall ist nicht möglich.

Im Gegensatz zur Röntgenspektralaufnahme ist bei einer Debyeaufnahme der Zusammenhang zwischen der chemischen bzw. kristallographischen Natur und der Lage der Spektrallinien bzw. Debyeringe kein unmittelbarer. Es kann nicht aus der Lage der Ringe sofort die Anordnung der Atome im Raumgitter abgelesen werden, wie etwa aus dem Auftreten einer Linie auf der Spektralaufnahme direkt auf das Vorhandensein einer bestimmten Atomart geschlossen werden kann. Da die Anordnung der Atome im Kristallgitter für jedes Element und für jede chemische Verbindung wieder eine andere ist, so geben die Beugungsbilder (Laue-, Drehkristall-, Debyeaufnahmen) im Gegensatz zu der Spektralanalyse, welche eine Analyse des Atomes ist, Auskunft über die Art der chemischen Bindung. Um den Kupfergehalt einer Legierung z. B. nachzuweisen, wird man eine Spektralaufnahme anfertigen, um festzustellen, in welcher Form das Kupfer auftritt, als elementares Kupfer, als Oxydul oder als Mischkristall mit einem anderen Metall, eine Debye- oder Drehkristallaufnahme. Für eine große Zahl von Stoffen ist das Kristallgitter schon erforscht und in Strukturtabellen genau beschrieben. An Hand dieser Daten kann die für einen Stoff charakteristische Lage der Beugungsringe leicht ausgerechnet und mit dem Aussehen des Filmes verglichen werden. Ohne Rechnung läßt sich der gesuchte Stoff dadurch identifizieren, daß von den verschiedenen in Betracht kommenden Stoffen unter genau gleichen Bedingungen Debyeaufnahmen zum Vergleich mit der ursprünglichen Aufnahme hergestellt werden. Als Beispiel sei hier die Entscheidung der Frage, ob die rote Färbung des Rubinglases durch eine Abscheidung von Kupfer oder von Kupferoxydul verursacht ist, aufgeführt; die Debyeaufnahme entschied eindeutig im ersteren Sinne.

Für die Kenntnis von den kolloiden Metallen wichtig ist ferner die Unterscheidung zwischen dem amorphen Zustand mit regelloser Anordnung der Atome und dem kristallinischen Zustand; im ersteren Falle treten keine Debyeringe auf. So konnte z. B. Scherrer zeigen, daß das feinste kolloide Gold mit einer Teilchengröße von $2 \cdot 10^{-7}$ cm aus kleinsten Kriställchen besteht, deren Größe aus der Messung der Verbreiterung der Debyeringe ermittelt werden konnte. Die Frage, amorph oder kristallin, spielt auch bei dem Studium der Metalloxyde und Oxydhydrate

eine wichtige Rolle; an Hand des Röntgenbildes läßt sich im einzelnen verfolgen, wie mit zunehmender Entziehung des gebundenen Wassers das Präparat kristallinisch wird; die vorher regellos orientierten Atome beginnen sich zu ordnen.

Das Röntgenbild ist ein ausgezeichnetes Mittel zur Feststellung der Existenz neuer Verbindungen. In der Literatur wird z. B. von manchen Seiten die Ansicht vertreten, daß zwischen Fe_2O_3 und Fe_3O_4 ein weiteres Eisenoxyd vorhanden sei. Diese Annahme wird durch das Ergebnis der Debyeaufnahmen von Präparaten mit einem Sauerstoffgehalt, der in den Grenzen des Sauerstoffgehaltes der beiden genannten Oxyde liegt, widerlegt; sämtliche Präparate liefern gleichzeitig die Debyeringe von Fe_2O_3 und von Fe_3O_4 und geben sich somit als ein mechanisches Gemenge dieser beiden Oxyde zu erkennen (Simon und Schmidt). Auch der innere Zusammenhang zwischen den verschiedenen Oxyden eines Metalles kann auf dem Wege der Röntgenuntersuchung erschlossen werden. Nach Untersuchungen des Verfassers, gemeinsam mit Dehlinger, läßt sich z. B. bei den Antimonoxyden genau angeben, an welcher Stelle des Raumgitters die Sauerstoffatome eingelagert werden, wenn man zu den höheren Oxydationsstufen fortschreitet. Auf diese Weise lassen sich gewisse Eigenschaften, die Doppelbrechung und die Dichte, voraussagen, und es ist sehr bemerkenswert, daß die starke Abweichung zwischen der röntgenmäßig ermittelten Dichte und dem in der Literatur angegebenen Wert zu einer Nachprüfung des letzteren mit verfeinerten Dichtemeßmethoden und zu seiner Richtigstellung Anlaß gab. Die Untersuchungen lassen auch erkennen, warum außer den bekannten, keine weiteren Antimonoxyde auftreten können; es sind in dem Gittergerüst keine freien Plätze zur Einlagerung weiterer Sauerstoffatome vorhanden.

Für die Legierungskunde liefert die Röntgenmethode eine sichere Unterscheidung zwischen einer festen Lösung zweier oder mehrerer Metalle und einem eutektischen Gemenge. Im letzteren Falle besteht das Gefüge der Legierung, z. B. Blei-Silber, aus einem Gemenge sehr kleiner Kriställchen von Blei und Silber; bei der Röntgenuntersuchung treten sowohl die Debyeringe des Bleis als auch die des Silbers auf. Durch Zusammenschmelzen von Kupfer und Nickel erhält man dagegen bei beliebigen Mischungsverhältnissen immer nur eine Kristallart, wie sich aus

der mikroskopischen Betrachtung der polierten und angeätzten Metalloberfläche ergibt. Kupfer und Nickel bilden in jedem Mischungsverhältnis Mischkristalle; diese sind dadurch charakterisiert, daß in dem Raumgitter des Kupfers einige vorher von Kupferatomen besetzte Plätze von Nickelatomen eingenommen werden, und zwar so viele, als dem Mischungsverhältnis des Kupfers und Nickels entspricht. Der Vorgang der Mischkristallbildung wird häufig auch als „feste Lösung" bezeichnet, ausgehend von der Anschauung, daß das eine Metall sich im anderen löst, wie z. B. ein Salz im Wasser. Eine Mischkristallbildung gibt sich auf der Debyeaufnahme dadurch zu erkennen, daß die Ringradien um einen sehr kleinen Betrag sich geändert haben, weil durch das Einfügen von Atomen anderer Art in das Gitter, je nach dem Platzbedarf dieser neuen Atome, das Gitter sich ausdehnt oder sich zusammenzieht. Diese Methode kann gleichzeitig dazu Verwendung finden, durch Messung der Gitterkonstante die Reinheit von Metallen zu prüfen.

Ferner ist sie von großem Wert, um die Grenzen der Mischbarkeit zweier Metalle, die wenig ineinander löslich sind, genau zu ermitteln, da die üblichen Verfahren der Metallographie in dem Gebiet der kleinen Konzentrationen versagen. Die Kenntnis der Grenzen der Mischbarkeit sind in vielfacher Hinsicht für die technische Anwendung der Legierungen von größter Wichtigkeit. Als Beispiel sei die Vergütung des Duraluminiums, dessen Erfindung einen ungeheuren Fortschritt auf dem Gebiete der Flugtechnik bedeutete, erwähnt. Duraluminium ist eine magnesium- und kupferhaltige Aluminiumlegierung, welche die Eigenschaft besitzt, durch Erhitzen nach der Bearbeitung eine starke Erhöhung der Festigkeit und Dehnung zu erlangen. Man nennt diesen Vorgang „Vergütung einer Legierung". Der eigentliche Vorgang der Vergütung war sehr wenig geklärt; erst durch die Röntgenuntersuchung gelang es kürzlich Schmid und Wassermann, einen ersten Einblick zu erlangen, indem sie aus dem Röntgenbild das Auftreten einer Kupfer-Aluminium-Verbindung nachweisen konnten, deren Ausscheidung schon früher als Ursache der Vergütung vermutet worden war.

Bei den technisch wichtigen Legierungen sind die Fälle nicht selten, daß sich je nach dem Mischungsverhältnis verschiedene Kristallarten bilden mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften. Beim Messing entsteht z. B. bei

einem Kupfergehalt von mehr als 63% ein einheitlicher Mischkristall, das sogenannte α-Messing, das sich kalt walzen und ziehen läßt. Es besitzt das flächenzentriert[1]) kubische Gitter des Kupfers, in dem einzelne Kupferatome durch Zinkatome ersetzt sind. Bei Messinglegierungen mit geringerem Kupfergehalt zeigt das veränderte Aussehen der Debyeaufnahme das Auftreten eines neuen Gitters an, das dem raumzentriert kubischen Gitter (Abb. 8) ähnlich ist; bei der 53% Kupfer enthaltenden Legierung sitzt ein Zinkatom in der Mitte des Würfels, während die Kupferatome die Eckpunkte einnehmen. Bei größerem Kupfergehalt wird ein Teil der Zinkatome durch Kupferatome ersetzt und umgekehrt. Diese Kupfer-Zink-Mischkristalle werden in der Technik als β-Messing bezeichnet; sie können nur warm bearbeitet werden (Warmwalzen von Blechen usw.). Dieses Beispiel läßt erkennen, welche ausschlaggebende Bedeutung die Kristallstruktur, d. h. der innere Aufbau aus Atomen, für die technisch wichtigen Eigenschaften der Metalle besitzt. Durch die umfassenden Untersuchungen der schwedischen Forscher Westgren und Phragmen sind schon eine große Zahl von Legierungsreihen in bezug auf ihren inneren Aufbau untersucht worden, und es lassen sich bereits interessante Zusammenhänge erkennen, indem gewisse Strukturtypen bei den verschiedensten Elementen immer wiederkehren. In diesem Zusammenhang sind auch die Arbeiten von V. M. Goldschmidt zu nennen, der den Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung eines Stoffes und seinem Kristallbau aufdeckte und damit die Grundlagen zur Herstellung von Kristallen mit bestimmten gewünschten Materialeigenschaften, zu einer „Konstruktion der Kristalle" schuf. Von dem weiteren Ausbau dieser Untersuchungen sind äußerst wertvolle Ergebnisse für die Metallkunde zu erwarten.

Die Frage der Anordnung der Atome in Mischkristallen ist auch für die Korrosion der Metalle von Wichtigkeit. Hat doch Tammann gezeigt, daß bei Legierungen der Edelmetalle mit einem unedlen Metall, z. B. Gold mit Kupfer, die Grenze der Angreifbarkeit durch Säuren bei ganz bestimmten Mischungsverhältnissen der beiden Metalle liegt; er hatte hieraus auf eine bestimmte, im einzelnen angebbare Anordnung der Atome im

[1]) Außer den Ecken der würfelförmigen Elementarzellen sind auch die Mitten der 6 Seitenflächen mit je einem Atom besetzt.

Kristallgitter (möglichst allseitige Umgebung des unedlen Atomes durch edle Atome) geschlossen. Die Röntgenuntersuchung gibt nun die Möglichkeit, diese für die Korrosionsforschung wichtigen Anschauungen durch eine direkte Bestimmung der Atomlagen an Einkristallen zu prüfen.

Diese wenigen Beispiele mögen genügen, um die fundamentale Bedeutung der Erforschung des Kristallbaues für die Metallkunde erkennen zu lassen. Die volle Ausnützung der Leistungsfähigkeit des Röntgenverfahrens ist noch nicht erreicht, und in vielfacher Hinsicht bleiben wichtige Aufgaben für die Zukunft übrig: Die Meßbarkeit kleinster Unterschiede der Gitterkonstanten muß verfeinert werden, um den Beginn der Mischkristallbildung noch besser verfolgen zu können. Die Gesetze der Röntgenstrahlenbeugung, insbesondere die Gesetze der Intensität der gebeugten Strahlen, müssen eingehender erforscht werden, um auch bei komplizierten Kristallstrukturen die Atomlagen sicher bestimmen zu können. Durch umfassende Untersuchungen an vielen Stoffreihen muß ein großes Beobachtungsmaterial gesammelt werden, das die Erkennung der grundlegenden Gesetze des Zusammenhanges zwischen Kristallbau und Kristalleigenschaft ermöglichen wird. Aber schon jetzt ist der Weg und das Ziel der ferneren Entwicklung deutlich sichtbar, die Zurückführung aller stofflichen Eigenschaften auf die Eigenschaften der Atome und auf die Anordnung der Atome im Kristall, eine Entwicklung, welche der Metallforschung im besonderen unabsehbare Erkenntnisse in Aussicht stellt.

B. Die Erforschung der Lage von Metallkristallen.

Die Metalle bestehen im allgemeinen aus einer großen Zahl von sehr kleinen Kristallen. Es ist daher zu erwarten, daß auch die gegenseitige Anordnung dieser Kristalle, ob sie z. B. regellos orientiert oder alle gleichgerichtet sind, auf die stofflichen Eigenschaften von Einfluß sein wird, ein Gesichtspunkt, der eigentlich erst durch die Röntgenforschung Beachtung gefunden hat.

Bei der Debyeaufnahme eines Messingwalzbleches (Abb. 11) sind die Debyeringe an einzelnen Stellen sehr stark, an anderen überhaupt nicht geschwärzt. Diese Häufungsstellen der Schwärzung kommen dadurch zustande, daß alle Kriställchen in dem Blech gleich orientiert sind, so daß sich die Intensität der gebeugten Strahlen in

bestimmten Richtungen addiert. Man nennt solche Röntgenbilder „Faserdiagramme" nach der erstmaligen Beobachtung einer solchen gerichteten Kristallage an Faserstoffen durch Polanyi. Unter Gleichrichtung versteht man folgendes: In einem Blech liegen im Idealzustand alle Kristalle so, daß ein und dieselbe kristallographische Ebene parallel zur Blechoberfläche ist, und daß ein und dieselbe kristallographische Richtung parallel zur Walzrichtung verläuft. Bei geglühten Kupferblechen liegen z. B. parallel zur Blechoberfläche (Walzebene) Würfelebenen, und zwar so, daß die Würfelkanten zur Walzrichtung parallel liegen (Abb. 12). Bei Drähten ist die Art der Gleichrichtung eine andere; eine bestimmte kristallographische Richtung, z. B. die Flächendiagonale des Würfels, liegt parallel zur Drahtachse. Die Lage der Kristalle kann in jedem Fall rechnerisch aus der Lage der Häufungsstellen der Schwärzung auf den Debyeringen ermittelt werden. Die Einrenkung der Kristalle in eine bestimmte gemeinsame Lage kommt so zustande, daß die Kristalle unter der Wirkung der äußeren Kraft (Walzen, Ziehen, Pressen) aufeinandergleiten. Alle Metalle mit gleichem Gitter zeigen die gleichen kristallographischen Anordnungen im Zustand der Bearbeitung (Blech, Draht usw.). (Mark, Polanyi, Weisenberg, Weber.)

Eine gerichtete Kristallage tritt auch bei der Herstellung elektrolytischer Metallniederschläge auf (Glocker und Kaupp). Die Kristalle des Kupfers scheiden sich z. B. so auf dem Kathodenblech ab, daß sie mit einer Würfelflächendiagonale senkrecht auf diesem stehen. Durch Zusätze zu der Lösung wird diese Richtung geändert; findet während der Elektrolyse eine starke Wasserstoffentwicklung statt, so entsteht ein feinkörniges Gefüge mit regelloser Orientierung, weil die Kristallkeime sofort mit Wasserstoffblasen umhüllt und am Weiterwachsen gehindert werden. Ähnlich gerichtete Kristallagen treten auch auf bei der Neubildung von Kristallen aus der Schmelze (Metallgüsse) und bei der Rekristallisation.

Es ist bekannt, daß durch die Glühbehandlung von kaltbearbeiteten Metallstücken die verfestigende Wirkung der Kaltbearbeitung wieder aufgehoben werden kann; das Material wird weich, und die mikroskopische Beobachtung eines Schliffes zeigt, daß im Gefüge Veränderungen vorgegangen sind. Es bilden sich neue Kristalle, welche die alten Kristalle allmählich aufzehren, und zwar um so rascher, je höher die Temperatur der Glühbehandlung ist. Dieser

Vorgang der Rekristallisation macht sich auf dem Röntgenbild durch das Auftreten einzelner punktförmiger Schwärzungen bemerkbar (Abb. 13 rekristallisiertes Messingblech). Gleichzeitig ändert sich die Lage der Häufungsstellen auf den Debyeringen; dies bedeutet, daß die neu entstehenden Kristalle alle in einer bestimmten

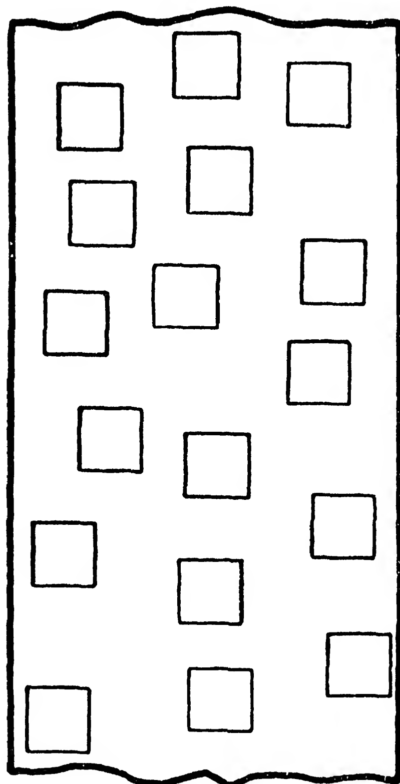


Abb. 12
Lage der Kristalle in einem geglühten Kupferblech

Orientierung sich ausbilden, welche von der Lage der alten Kristalle verschieden ist. Nach den Untersuchungen von Glocker, Kaupp und Widmann entsteht hieraus bei höheren Temperaturen allmählich eine regellose Orientierung. Die Art der Anordnung der Kristalle im rekristallisierten Blech ist von Metall zu Metall verschieden; beim Kupfer[1]) liegen z. B. lauter Würfelebenen parallel zur Blechoberfläche, und lauter Würfelkanten parallel zur Walz-

[1]) Vergleiche hierzu Abb. 12.

richtung ist (v. Göler und Sachs). Auch bei rekristallisierten Metalldrähten ist neuerdings bei Kupfer das Auftreten einer gerichteten Lage von Schmid und Wassermann beobachtet worden.

Die Kristallorientierung ist nun von wesentlichem Einfluß auf die Eigenschaften eines Werkstückes. Da die Festigkeit, die Dehnung, die Härte usw. in den verschiedenen Richtungen eines Einkristalles verschieden groß ist, so ist es leicht verständlich, daß ein Kupferblech, das so rekristallisiert, daß lauter Würfelebenen parallel zur Blechoberfläche liegen, eine andere Festigkeit besitzen muß als ein gewöhnlich rekristallisiertes Blech mit regelloser Orientierung; bei Kupfer beträgt die Festigkeit im ersten Fall nur $^2/_3$ und die Dehnung nur $^1/_3$ des Normalwertes. Diese für die technische Verarbeitung unerwünschte Verminderung von Festigkeit und Dehnung ist darin begründet, daß der Kupfereinkristall nach den Messungen von Czochralski senkrecht zur Würfelfläche ein Minimum der Festigkeit und Dehnung aufweist. Gegenüber dem Angriff durch chemische Stoffe ist dagegen das Blech mit der Würfellage im allgemeinen widerstandsfähiger, und zwar um das $1^1/_2$—2fache, je nach der Natur des chemischen Stoffes (Glocker und Glauner). Für die Korrosionsforschung ergibt sich der neue Gesichtspunkt, daß auch die Kristallage als wesentlicher Faktor bei der Korrosion in Betracht zu ziehen ist. Wie stark der chemische Angriff von Kristallfläche zu Kristallfläche sich ändert, geht aus den Versuchen von Hausser mit Kupfereinkristallen hervor, in denen die Anfänge einer ganz neuen Art von Chemie, einer von der Richtung abhängigen Chemie, enthalten sind. Es ist nicht zu bezweifeln, daß diese vektorielle Chemie[1]) in der zukünftigen Metallforschung noch eine wichtige Rolle spielen wird. Die Kenntnis der Kristallagerung und ihres Zusammenhanges mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Metalles ist für die technische Verarbeitung mit dem Ziel der Herstellung von Werkstücken von gewünschten Eigenschaften von unmittelbarer Bedeutung.

Das Röntgenverfahren hat sich ferner in manchen Fällen als ein außerordentlich empfindliches Mittel zum Nachweis des Rekristallisationsbeginnes erwiesen (Glocker und Widmann). Auf diese Weise konnte die Grenztemperatur der Rekristallisation bei Silber mit großer Genauigkeit bestimmt und dabei

[1]) Von der Richtung abhängige Größen nennt man in der Mathematik „Vektoren".

die neue Tatsache beobachtet werden, daß äußerst kleine Verunreinigungen in hohem Grad die Rekristallisationstemperatur beeinflussen. Es bietet sich damit eine sehr genaue Methode zur Prüfung der Reinheit von Metallen. In welch unerwartet hohem Grad kleinste Verunreinigungen bei ganz reinen Metallen die Rekristallisation beeinflussen können, zeigt der Zusatz von 0,05% Eisen zu chemisch reinem Silber; dies ist ein Eisengehalt, wie er sich in jedem technisch als Feinsilber verarbeiteten Material vorfinden kann. Während das chemisch reine Silber erst durch Glühen bei 150° Celsius rekristallisiert, beginnt ein eisenhaltiges Silber schon bei Zimmertemperatur unter Bildung eines sehr groben Kornes zu rekristallisieren. Diese Erscheinung hat zur Folge, daß Silberwaren aus eisenhaltigem Silber einige Zeit nach der Herstellung infolge Kornneubildung brüchig und unbrauchbar werden. Durch einen Kupferzusatz von etwa doppelter Höhe kann das Silber veredelt und die unerwünschte Wirkung des Eisengehaltes beseitigt werden. Dieses Beispiel läßt erkennen, daß auch eine rein wissenschaftliche Untersuchung mittelbar oder unmittelbar im Laufe der Zeit für die Technik Bedeutung erlangen kann. Für die Röntgenmetallographie gilt dies schon heute in einem gewissen Umfange; die Verfahren der Röntgenuntersuchung haben sich zu technischen Materialprüfmethoden entwickelt, und die auf dem Wege der Röntgenstrukturforschung gewonnenen neuen Erkenntnisse von den Metalleigenschaften bilden die Grundlage für die Vervollkommnung der Arbeitsverfahren der Metallindustrie.

Über die Strukturformen des Meteoreisens

R. Vogel

Das meteorische Eisen, welches als Materie kosmischen Ursprungs unser größtes Interesse erregen muß, ist durch eigentümliche Strukturen ausgezeichnet, für deren Entstehung trotz vielfacher Bemühungen bisher eine befriedigende Erklärung nicht gegeben werden konnte. Der Verfasser hatte sich daher die Aufgabe gestellt, auf Grund der fortgeschrittenen Erfahrungen auf dem Gebiete der Metallographie diese Frage erneut zu untersuchen. Im folgenden soll über das bis jetzt Erreichte ein Überblick gegeben werden.

Über die chemische Zusammensetzung der Meteoreisen sowie über die Haupterscheinungen der meteorischen Struktur sind wir durch zahlreiche Untersuchungen unterrichtet. Alle bekannten Meteoreisen enthalten Nickel. Die häufig vorkommenden Nickelgehalte liegen zwischen 5½ und 15%. Höhere Nickelgehalte bis zu 50% sind bekannt, gehören aber zu den Seltenheiten. Weitere ständige Begleiter des meteorischen Eisens, die aber im Gegensatz zu Nickel nur in kleinen Mengen von einigen Zehntelprozenten vorkommen, sind: Kobalt, Phosphor, Kohlenstoff, Schwefel. Zur Gewinnung eines Überblicks kann man daher die Meteoreisen in ersten Annäherungen als Eisen-Nickel-Legierungen betrachten. Von den zuletzt genannten Beimengungen hat aber, wie sich noch zeigen wird, besonders der Phosphor einen so bedeutenden Einfluß auf die Struktur, daß zu seiner Erklärung die Betrachtung des Dreistoffsystems Eisen-Nickel-Phosphor notwendig wird.

Behandelt man polierte Schliffebenen von Proben meteorischen Eisens mit verdünnten Säuren, so zeigt das hierbei entstehende Ätzbild einen sehr verschiedenen inneren Aufbau der Meteoreisen an. Dementsprechend hat man die Meteoreisen nach ihrer Struktur in 3 Klassen geteilt.

1. Die Oktaëdrite (vgl. Abb. 1).

Die Eisen dieser Klasse sind dadurch charakterisiert, daß beim Ätzen der Schliffflächen jene eigentümlichen Zeichnungen sichtbar werden, welche nach ihrem Entdecker die „Widmannstättenschen Figuren" ge-

nannt werden, und die wohl jeder Leser an den in öffentlichen Sammlungen ausgestellten Schauproben von Meteoreisen schon gesehen und bewundert hat. Die Bezeichnung Oktaëdrite gründet sich darauf, daß ein später zu besprechendes balkenartiges Strukturelement, der Kamazit, welcher die Figuren hervorruft, den Flächen des Oktaëders parallel angeordnet ist. Der Ni-Gehalt der Oktaëdriten schwankt zwischen 5½ und 15½%.

2. Die Hexaëdrite (vgl. Abb. 2).

Beim Ätzen dieser Eisen entstehen keine Figuren, es bilden sich lediglich hier und da mattere Flecken, stellenweise wird ein orientierter Schimmer bemerkbar, und es kommen zahlreiche kleine, glänzende Nädelchen von Phosphornickeleisen sowie die feinen Neumannschen Ätzlinien zum Vorschein. Diese Erscheinungen sind auch an Oktaëdriten zu beobachten, fallen aber hier innerhalb der Widmannstättenschen Figuren weniger ins Auge. Die hexaëdrische Spaltbarkeit hat dieser Klasse von Meteoreisen ihren Namen eingetragen. Sie sind die Ni-ärmsten Eisen mit rund 5½% Nickel.

Die Gleichartigkeit der Richtung der Widmannstättenschen Figuren, des orientierten Schimmers und der Neumannschen Ätzlinien, selbst auf sehr großen Schliffflächen von ¼ qm und darüber, beweisen, daß die Oktaëdrite und Hexaëdrite aus Kristallen von riesiger Größe aufgebaut sind. Kristalle bzw. Kristallskelette von ähnlicher Größe hat man, allerdings als große Seltenheit, auch an technischem Eisen in sogenannten verlorenen Gußköpfen beobachtet.

3. Die Ataxite (vgl. Abb. 3).

Innerhalb dieser Gruppe werden „körnige“ und „dichte“ Ataxite unterschieden.

Die Ataxite besitzen von allen Meteoreisen die unscheinbarste Struktur. Erst mit Hilfe des Mikroskopes gewahrt man ein unregelmäßiges Korngefüge, welches vielfach von kleinen Hügeln und Wülsten durchsetzt ist. Die dichten Ataxite werden beim Ätzen mit Säuren besonders auffallend schnell und gleichmäßig matt und zeigen, ebenso wie die körnigen, in ihrem Aufbau, unter dem Mikroskop keinerlei durchlaufende und kristallographisch ausgezeichnete Richtungen. Die Ni-Gehalte dieser Klasse umfassen mit 5½ bis 26½% Nickel alle Ni-Gehalte der Hexaëdrite und Oktaëdrite. Ein einfacher Zusammen-

hang zwischen dem Ni-Gehalt der Meteoreisen und ihrer Struktur besteht also nicht.

I. Die Widmannstättensche Struktur.

Vor allem wird unser Interesse durch die merkwürdigen Widmannstättenschen Figuren gefesselt. Wie das in Abb. 1 wiedergegebene Beispiel dieser Struktur zeigt, werden die Figuren durch ein nach bestimmten Richtungen orientiertes, balkenförmiges Strukturelement, der Kamazit, gebildet, welcher 4 bis 6% Ni enthält. Ein zweites Strukturelement, das nur in den Oktaëdriten vorkommt, ist der Taenit mit 13 bis 35% Ni. Er umgibt, wie die Abbildung deutlich zeigt, die Kamazitbalken in Gestalt feiner Lamellen, die wegen ihres höheren Ni-Gehalts beim Ätzen nicht angegriffen werden, daher im Relief stehen und sich glänzend hell gegen den Kamazit abheben. Die Masse, welche die von den Kamazitbalken umrahmten Felder erfüllt, ist der Plessit. Was man als „normalen Plessit" bezeichnet, ist ein feinkörniges oder feinlamellares Gemenge aus Kamazit und Taenit. In Abb. 1 ist nur am oberen Rande und rechts unten ein solches Feld sichtbar. In der Hauptsache zeigen die Felder eine zweite, anscheinend strukturlose, Plessitart, den „dunklen Plessit", dessen Natur noch unbekannt war.

Beim Erhitzen erleidet die Struktur der Oktaëdriten charakteristische Veränderungen, welche zuerst von Fraenkel und Tammann[1]) eingehender untersucht worden sind. Nach Erhitzen auf 300 bis 400° findet man, daß sich im Kamazit mikroskopisch neue Kristallite gebildet haben, nach längerem Erhitzen erscheint der Kamazit vollkommen gekörnt, die Taenitbänder werden verwaschener und breiter, und schließlich, besonders nach Erhitzung auf höhere Temperaturen bis 1400°, ist die Widmannstättensche Struktur verschwunden, das Eisen besteht aus mikroskopischen, regellos orientierten, homogenen Kristalliten. Die Struktur des Eisens ist nunmehr mit der einer ausgeglühten künstlichen Legierung mit gleichem Ni-Gehalt identisch geworden. Die Widmannstättensche Struktur ist dauernd verschwunden, wir haben also in ihr einen instabilen Gefügezustand vor uns.

Um die Entstehung der Widmannstättenschen Struktur und ihr merkwürdiges Verhalten beim Erhitzen zu erklären, braucht man das Zustandsdiagramm der F-Ni-Legierungen. Dieses war in den Haupt-

[1]) Z. anorg. Chem. Bd. 60, 1928, S. 416.

zügen bereits bekannt, und man wußte, daß Eisen und Nickel eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bilden. Hiermit war wohl die Umwandlung der heterogenen Widmannstättenschen Struktur in ein homogenes Kristallitengefüge beim Erhitzen erklärt, nicht aber die Entstehung jenes Gefüges.

Nun fand aber der Verfasser bei der Untersuchung des bisher noch unbekannten Einflusses der δ-γ-Umwandlung auf die Kristallisation der Fe-Ni-Legierungen, daß diese Umwandlung zwischen 6 und 30% Ni bei der Kristallisation der Legierungen eine Mischungslücke hervorruft, welche sich mit fortschreitender Umwandlung im festen Zustande schon oberhalb 1400° wieder schließt. Hiermit übereinstimmend zeigte sich, daß die Legierungen dieses Gebietes nach schnellerer Abkühlung ganz wie die Oktaëdrite aus 2 Strukturelementen bestehen, einem eisenreicheren, welches dem Kamazit, und einem nickelreicheren, welches dem Taenit entspricht und wie dieser den Kamazit umsäumt. Es ergab sich ferner, daß beim Erhitzen dieser Legierungen auf 400 bis 500° in dem künstlichen Kamazit ganz wie im meteorischen eine Körnung entsteht und beim längeren Verweilen auf höheren Temperaturen das heterogene Gefüge sich unter Auflösung des Taenit in ein homogenes Kristallitengefüge umwandelt. Damit ist die Entstehung der Widmannstättenschen Struktur und ihr Verschwinden beim Wiedererhitzen erklärt und der Nachweis erbracht, daß meteorisches und künstliches Nickeleisen hinsichtlich ihrer metallographischen Eigenschaften identisch sind.

Die Einzelheiten des Kristallisationsverlaufes und der Umwandlungen, welche die Eisen-Nickellegierungen bei Veränderungen der Temperatur erleiden, sind aus dem in Abb. 4 wiedergegebenen Zustandsdiagramm ersichtlich. Die Verhältnisse bei der δ-γ-Umwandlung sind in Abb. 5 vergrößert wiedergegeben.

Wie aus Abb. 4 und 5 hervorgeht, beginnen Fe-Ni-Schmelzen mit den Ni-Gehalten der Oktaëdriten bei den Temperaturen des Kurvenastes A S zu kristallisieren. Es scheiden sich dabei Mischkristalle des δ-Eisens mit Nickel aus, deren Zusammensetzung sich auf der Kurve A m ändert. Der gesättigte Mischkristall m entspricht dem Kamazit der Oktaëdriten. Seine Ausscheidungsform ist die eines Dendriten oder Kristallskeletts, dessen durchschnittene Säulen und Lamellen in einer Schliffebene als Kamazitbalken zu sehen sind. Bei weiterer Wärmeentziehung bildet sich jetzt unter Verbrauch der den Dendriten noch umgebenden Schmelze S und unter partieller Aufzehrung des

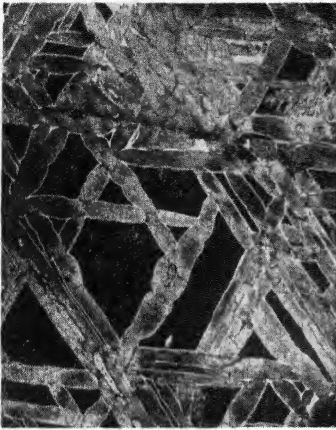


Abb. 1
Widmannstättensche Struktur
(Bridgewater)
4 × vergrößert

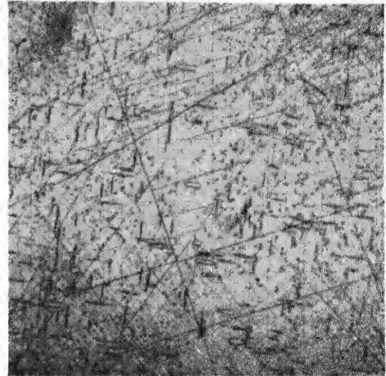


Abb. 2
Rhabditnadeln und Neumannsche
Linien (Mount Joy)
50 × vergrößert

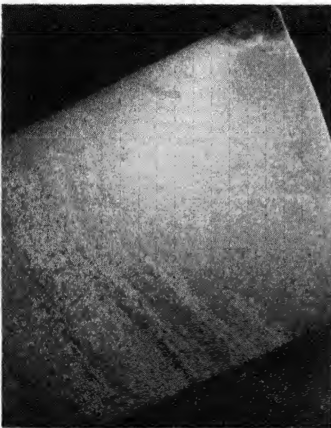


Abb. 3
Körniger Ataxit
(Kapland)
3 × vergrößert



Abb. 6
Umwandlungsfiguren, künstliche
Legierung (5% Ni + 95% Fe)
100 × vergrößert

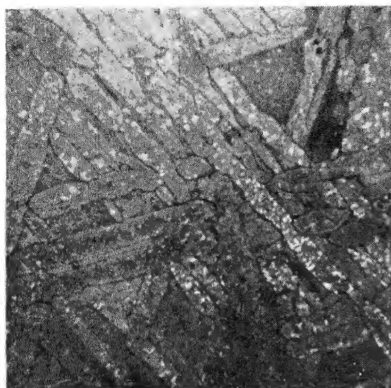


Abb. 7
Gekörnter Kamazit
(Seneca River)
3 × vergrößert

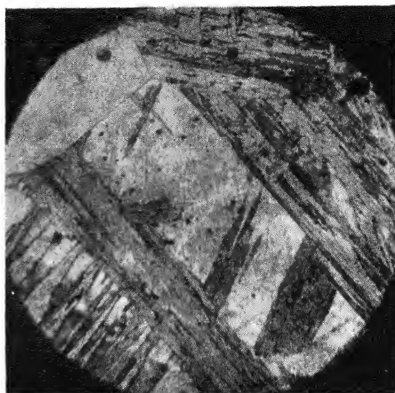


Abb. 8
Zwillingsfetzenstruktur
(Braunau, 1/2 h auf 1450° erhitzt,
bei 1200° abgeschreckt)
100 × vergrößert

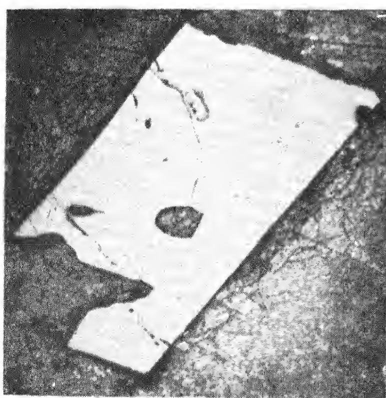


Abb. 9
Schreibersitkristall
70 × vergrößert

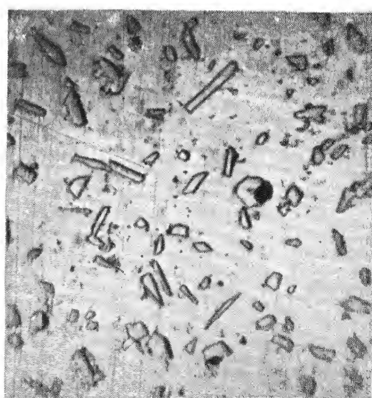


Abb. 11
Künstlicher Rhabdit, Legierung mit
10% Ni + 2% P, 30 h auf 800° erhitzt
300 × vergrößert

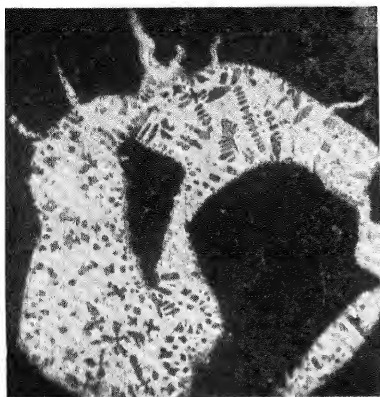


Abb. 13
Geschmolzene Schreibersitmasse
in Chesterville
50 × vergrößert

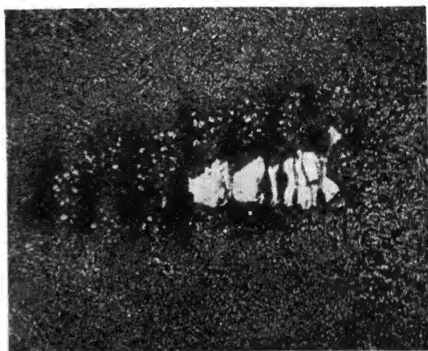


Abb. 14
Auflösung eines Schreibersites in festem
Zustande nach 15 h Erhitzung auf 700°
100 × vergrößert



Abb. 15
Casas Grandes
3 × vergrößert

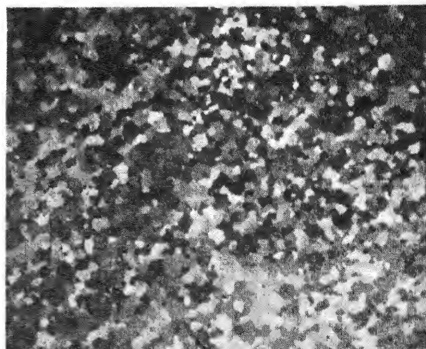


Abb. 16
Hollands Store
3 × vergrößert

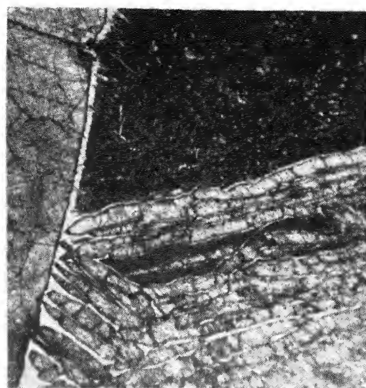


Abb. 17
Teil eines Plessitfeldes,
unten normaler, oben dunkler Plessit
(Bridgewater)
50 × vergrößert

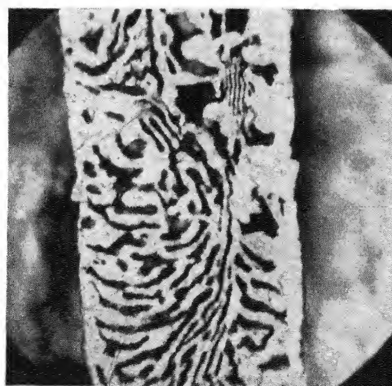


Abb. 18
Aus Phosphid-Eutektikum bestehender
„Taenit“ (Canon Diablo)
400 × vergrößert

Kamazits ein zweiter gesättigter Mischkristall von größerem Nickelgehalt n, der Taenit, gemäß der Gleichung

δ-Mischkristall m + Schmelze S = γ-Mischkristall n.

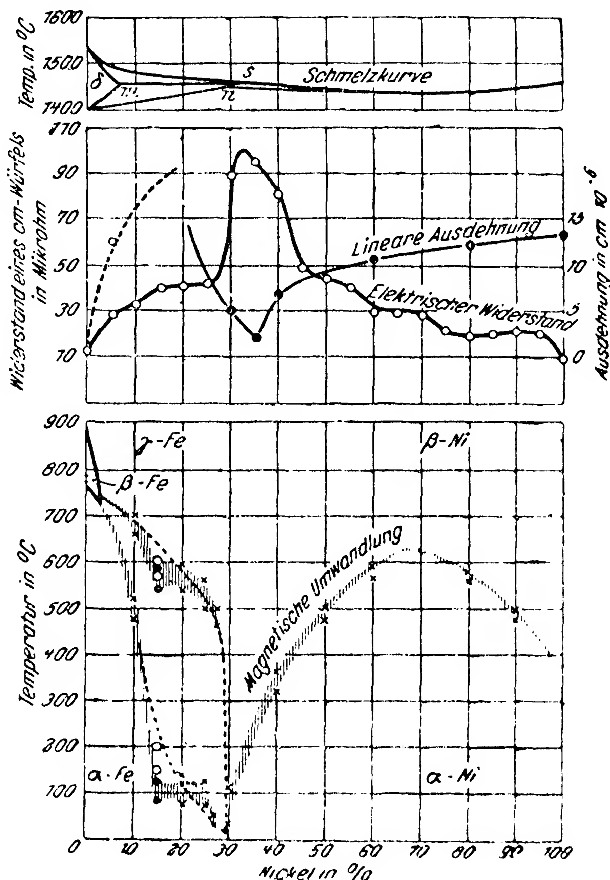


Abb. 4

Zustandsdiagramm der Eisen-Nickel-Legierungen mit den zugehörigen Werten der linearen Ausdehnung, des elektrischen Widerstandes und der magnetischen Umwandlung

Da diese Reaktion sich an der Oberfläche der primären Kamazitausscheidungen vollzieht, so muß der Taenit sich als eine Umhüllung der letzteren herausbilden, wie es die Struktur meteorischer und künstlicher Legierungen zeigt. Wie die meisten Reaktionen dieser Art, verläuft auch die hier in Frage stehende bei schnellerer Abkühlung infolge

ungenügender Diffusion nicht vollständig, es bildet sich nur eine dünne Hülle von Taenit, welche den Konzentrationsaustausch zwischen der Schmelze und dem Kamazit sehr bald hemmt. Durch die weitere Kristallisation der jetzt noch vorhandenen nickelreichen Schmelze kann der Ni-Gehalt des Taenit sich auf der Kurve n c noch weiter erhöhen. Dadurch erklärt sich, daß der Ni-Gehalt des meteorischen Taenits in ziemlich weiten Grenzen veränderlich ist.

Die größere Feinheit des Kamazit-Taenit-Gefüges, welche wir im normalen Plessit beobachten, wird leicht verständlich als eine Folge schnellerer Kristallisation, die nach vorangegangener Unterkühlung von neuen Zentren ausgegangen sein kann. Beim meteorischen Eisen ist auch der Einfluß der Beimengungen zu berücksichtigen, welche sich während der Kristallisation in der Schmelze und besonders nahe der Taenitgrenze angereichert haben müssen. Als Beispiel einer Erscheinung, welche durch lokale Phosphor-Anreicherung der Schmelze hervorgerufen ist, werden wir den dunklen Plessit kennenlernen.

Durch thermische Analyse konnten die Grenzen der Mischungslücke m n und damit die Zusammensetzung der dem Kamazit und Taenit entsprechenden Mischkristalle annähernd bestimmt werden. Es ergab sich in Übereinstimmung mit dem Kamazit für den δ-Mischkristall m etwa 6%, für den γ-Mischkristall n etwa 30% Nickel.

Verfolgt man an Hand der Abb. 4 und 5 den Werdegang des zwischen m und n entstandenen heterogenen Kamazit-Taenit-Gefüges weiter nach tieferen Temperaturen, so sieht man, daß die Legierungen bei Überschreitung der Kurve B n in das Gebiet gelangen, wo nur noch eine einzige Kristallart, nämlich Mischkristalle des Nickels mit γ-Eisen stabil sind. Die Fe-reichen δ-Mischkristalle von m bei B müssen sich also in den Ni-reichen γ-Mischkristallen der Kurve n B auflösen, und nach vollzogener Umwandlung müssen alle Legierungen aus homogenen Mischkristallen bestehen, deren Ni-Gehalt mit der Zusammensetzung der betreffenden Legierung übereinstimmt.

Dies gilt für den Fall, daß während der Abkühlung der Legierungen das Gefügegleichgewicht erreicht würde. Wie schon bemerkt, lehrt aber die Erfahrung bei künstlichen Legierungen, daß dies bei schnellerer Abkühlung nicht der Fall ist. Das heterogene Gefüge, welches bei der Kristallisation entstanden ist, bleibt vielmehr erhalten, und es bedarf wie beim meteorischen Eisen erst eines längeren Ausglühens der Legierungen, um sie in den stabilen heterogenen Gefügezustand überzuführen. Das heterogene Gefüge der Widmannstättenschen Struktur

stellt also einen bei allen Temperaturen instabilen Gefügezustand dar. Seine Ursache ist die δ-γ-Umwandlung. Diese Umwandlung hat zwar stattgefunden, aber das Gefügegleichgewicht hat sich noch nicht eingestellt.

Das Zustandsdiagramm erklärt auch, warum die Eisen der zweiten Gruppe, die Hexaëdrite, keine Widmannstättenschen Figuren zeigen können. Wie ein Blick auf das Zustandsdiagramm lehrt, fallen ja diese Eisen nach ihrem Nickelgehalt, welcher nur 5½% beträgt, im Gegensatz zu den Oktaëdriten nicht in das Gebiet der Mischungs-

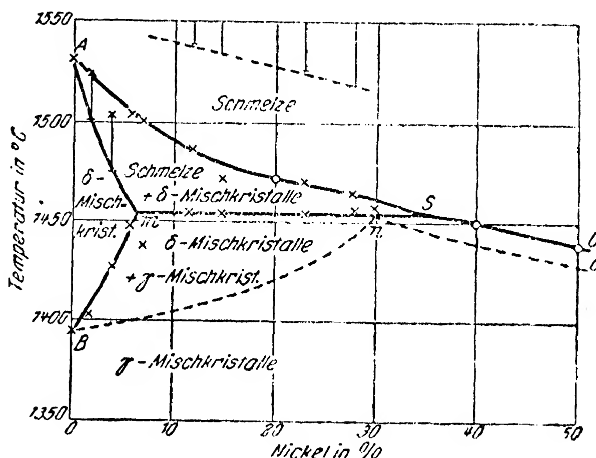


Abb. 5
Teilbild aus dem Zustandsdiagramm der Eisen-Nickel-Legierungen

lücke m n, sondern in das Gebiet A m B, wo noch kein Taenit auftreten kann, die Legierungen nach beendigter Kristallisation vielmehr aus einem einzigen Strukturelement, nämlich aus einem homogenen δ-Mischkristall, dem Kamazit, bestehen müssen. Daß auch der Kamazit der Hexaëdrite als riesiger Dendrit sich ausbilden kann, darf man aus dem Gefüge einer großen Platte des Eisens vom Mount Joy schließen, welche im Wiener Naturhistorischen Museum aufbewahrt wird und welche aus 5 bis 10 cm langen, in ausgezeichneten Richtungen orientierten Teilen aufgebaut ist. In Abb. 2 ist das mikroskopische Bild der Struktur eines Hexaëdriten wiedergegeben. Die helle Grundmasse ist als solche strukturlos und besteht ganz aus Kamazit. Die kleinen in der Grundmasse zerstreuten und in bestimmten Richtungen angeordneten

Kriställchen sind Ausscheidungen von Phosphornickeleisen (Rhabdit). Außerdem bemerkt man feine, gerade und parallel verlaufende Linien, welche den Kamazit in verschiedenen Richtungen durchziehen. Es sind Neumannsche Ätzlinien. Sie werden als feine Zwillingslamellen gedeutet, welche den Flächen des Ikositetraëders parallel verlaufen und durch mechanische Überanspruchung des Materials, wahrscheinlich bei der Zertrümmerung oder beim Aufprall des Meteoreisens auf die Erde, entstanden sind. Entsprechende Ätzlinien können auch an künstlichen Legierungen erzeugt werden. Mit der Auffassung der Neumannschen Linien als Deformationszwillinge stimmt überein, daß sie, wie zuerst Tammann und Berwerth[1]) festgestellt haben, beim Erhitzen des Meteoreisens verschwinden. Bemerkenswert ist auch die an den Eisen von Braunau vom Verfasser festgestellte Tatsache, daß die ersten Anfänge der Körnung, welche auf eine Wiedererhitzung des Meteoreisens hinweist, von den Neumannschen Linien ausgehen. Im Kamazit der Oktaëdriten findet man aber außer den Neumannschen Linien noch andere gekrümmte, sogenannte Zerklüftungslinien, welche die Masse des Kamazits in kleinere Bezirke unterteilen. Derartige Unterteilungen größerer Kristalle sind an künstlichen Legierungen als Überreste der dendritischen Bildungsweise des Kristalls bekannt. Die durch Korngrenzlinien innerhalb eines Kristalls abgeteilten Bezirke werden demgemäß als „dendritisches Scheinkorn" bezeichnet[2]), daran kenntlich, daß Gleitlinien und Zwillinge wegen der einheitlichen kristallographischen Orientierung aller derartigen Bezirke ihre Grenzen überschreiten, ohne ihre Richtung zu ändern. In ganz entsprechender Weise überschreiten auch die Neumannschen Linien die Zerklüftungslinien. Die letzteren erklären sich also als Schnitte durch die Berührungsflächen der säulen- oder lamellenförmigen Unterteilungen des Kamazitdendriten.

Aus dem Zustandsdiagramm Abb. 5 folgt weiter, daß aller Kamazit, also auch der der Oktaëdriten, bei der Abkühlung der Legierung das Zustandsfeld B m n passieren, also vorübergehend heterogen werden, und in diesem Stadium aus eisen- und nickelreicheren Misch-

[1]) Über die natürliche und künstliche Brandzone der Meteoreisen und das Verhalten der Neumannschen Linien im erhitzten Kamazit, Nachrichten der K. Ges. d. Wissenschaften zu Göttingen 1912, 557.

[2]) R. Vogel, Über dendritische Kristallisative, Z. anorg. Chem. Bd. 116, 1921/22 und: Über Kristallorientierung in metallischen Gußlamellen, Neues Jahrbuch für Mineralogie 1925, S. 229.

kristallen der beiden Reihen m B und n B bestehen muß. In der Tat fand der Verfasser eine entsprechende Struierung des Kamazit an künstlichen Legierungen und auch gelegentlich im meteorischen Kamazit. In Abb. 6 ist dieses Gefüge wiedergegeben. Man erkennt auf der geätzten Schlifffläche unter dem Mikroskop hellere, verwaschene Nadeln, welche in drei zueinander senkrechten Richtungen orientiert sind. Die Nadelgestalt dieser Ausscheidungen ist durch Schnitte in Form heller Pünktchen sichergestellt und eine Verwechselung mit andern Strukturerscheinungen ausgeschlossen. Die Nadeln entsprechen einem Ni-reichen Mischkristall der Reihe n B, die dunkle, stärker geätzte Grundmasse eines Fe-reichen der Reihe m B. Innerhalb des Kamazit entstehen dadurch mikroskopische Figuren, für welche der Verfasser die Bezeichnung „Umwandlungsfiguren" vorgeschlagen hat. Da dieser Gefügezustand unterhalb 1400° instabil wird, muß er bei entsprechender Erhitzung der Legierung verschwinden, was auch zutrifft.

Der Kamazit des Meteoreisens zeigt aber vielfach noch weitere Eigentümlichkeiten, für die eine zusammenhängende Erklärung bisher noch nicht vorhanden war.

Wir haben bereits die Körnung kennengelernt, welche sich nach einer Wiedererhitzung im meteorischen und im künstlichen Kamazit, in letzterem aber auch schon nach langsamem Erkalten der Legierung aus dem Schmelzfluß, vorfindet. Einen solchen „gekörnten Kamazit" zeigen viele Meteoreisen schon im Fundzustande. Ein schönes Beispiel für körnigen Kamazit ist der Oktaëdrit von Seneca River, dessen Struktur in Abb. 7 wiedergegeben ist. Die Körner erscheinen hier, da sie das Licht verschieden reflektieren, teils hell, teils dunkel. Die Widmannstättensche Struktur befindet sich hier im Anfangsstadium der Auflösung und ist demgemäß hier im Vergleich zu Abb. 1 verwaschener.

Eine weitere häufige Erscheinung ist die Fetzenstruktur des Kamazit. Sie ahmt innerhalb des Kamazit häufig die Widmannstättensche Struktur im kleinen nach und ist an künstlichen Legierungen in der Tat mit dieser verwechselt worden. In Abb. 8 ist diese Struktur im Kamazit des hexaëdrischen Eisens von Braunau wiedergegeben, wo sie durch ½stündiges Erhitzen einer Probe auf 1450° und Abschrecken bei 1200° künstlich erzeugt wurde. Ihr fehlt vor allem das typische Merkmal der Widmannstättenschen Struktur, die Umhüllung des Kamazit durch Säume von Taenit. Die Struierung des Kamazit wird hier nicht durch Strukturelemente verschiedener Zusammensetzung bedingt, sondern durch Zwillingslamellen, welche zum Teil fetzenartig

auslaufen und wegen ihrer verschiedenen Orientierung zur Schliffebene beim Ätzen verschieden stark angegriffen werden.

Der „körnige“ und der „fetzige“ Kamazit sind jetzt durch entsprechende Erhitzungsversuche als eine Folge der γ-α-Umwandlung, welche der Kamazit bei tieferen Temperaturen noch erleidet, verständlich geworden. Diese Umwandlung, welche mit der Wiederkehr resp. dem Verlust des Ferromagnetismus verbunden ist, wird mit steigendem Ni-Gehalt der Legierungen zu tieferen Temperaturen verschoben, wie aus den beiden übereinanderliegenden schraffierten Kurvenzügen in Abb. 4 hervorgeht. Der obere Kurvenzug gibt die Temperatur des Verschwindens beim Erhitzen, der untere der Wiederkehr des Ferromagnetismus beim Abkühlen der Legierungen. Es zeigt sich also eine ausgeprägte Temperaturhysteresis mit einer maximalen Umwandlungsverzögerung von 500°, in welcher die Neigung der Fe-Ni-Legierungen zum Festhalten instabiler Zustände deutlich zum Ausdruck kommt.

Bezüglich des Zusammenhanges der fraglichen Strukturen im Kamazit mit der α-γ-Umwandlung ergab sich folgendes. Erhitzt man eine künstliche Legierung von der Zusammensetzung des Kamazits auf die Temperaturen des γ-Gebietes (vgl. Abb. 4) und kühlt sie dann schnell ab, so erhält man die Fetzenstruktur, kühlt man sie aber langsam ab oder erhitzt sie nur in das α-Gebiet, so bekommt man die Körnung. Bei höheren Nickelgehalten und speziell im Taenit erhält man die Fetzenstruktur auch nach langsamer Abkühlung, da das Zustandsfeld der γ-Mischkristalle, wie das Zustandsdiagramm Abb. 4 zeigt, bei höheren Ni-Gehalten der Legierungen nach tieferen Temperaturen sich ausdehnt. Die Erklärung ergibt sich aus einer Erscheinung, die am reinen Eisen bekannt ist. Dasselbe zeigt bei Zimmertemperatur keine Fetzenstruktur, sondern eine einfache Körnung. Erhitzt man es aber ins γ-Feld und ätzt eine Schlifffläche bei dieser Temperatur mit Chlorkalzium, so entsteht das Ätzbild des bei dieser Temperatur vorhandenen Gefügezustandes. Bei der Abkühlung wandelt sich das Gefüge zwar wieder um, aber das ursprüngliche Ätzbild bleibt bestehen, und es stellt sich heraus, daß das γ-Eisen durch einen Reichtum an Zwillingslamellen ausgezeichnet ist, die im Zustande ihrer Bildung oder Wiederauflösung Fetzenform annehmen.

Die Fetzenstruktur des Kamazit entsteht also durch eine Erhitzung auf die Temperaturen des γ-Gebietes und ist daher eine Folge der α-γ-Umwandlung, während die Körnung im α-Felde als Folge der γ-α-Umwandlung entsteht.

Bezüglich der Körnung ist aber noch ein merkwürdiger Umstand zu erklären. Im künstlichen Kamazit wird die Körnung schon andeutungsweise sichtbar, wenn sich die Legierung im Verlaufe von etwa einer Stunde aus dem Schmelzfluß auf Zimmertemperatur abgekühlt hat. In dieser Hinsicht muß es auffallen, daß der Kamazit des Meteoreisens in vielen Fällen nicht gekörnt ist, obwohl die Eisenmassen so groß sind, daß ihre Abkühlung viel langsamer verlaufen sein dürfte. Das Fehlen der α-Körnung unter diesen Umständen würde verständlich, wenn die Abkühlung des Meteoreisens unter hohem Druck stattgefunden hätte. Durch Druck wird die γ-α-Umwandlung des Eisens nach tieferen Temperaturen verschoben. G. Tammann[1]) hat die Temperaturerniedrigung berechnet. Extrapoliert man seine Ergebnisse, so ergibt sich in erster Annäherung, daß schon bei einem Druck von etwa 20 000 kg/qcm die Umwandlung nach 0° verschoben wird, also in ein Temperaturgebiet, in dem praktisch keine Gefügeveränderungen mehr stattfinden. Nun hat im Kamazit die Umwandlung zwar stattgefunden, denn der Kamazit ist ferromagnetisch geworden und besitzt, wie aus röntgenographischen Untersuchungen bekannt ist, das Gitter des α-Eisens[2]). Wenn aber die Umwandlung infolge hohen Druckes bei entsprechend tieferer Temperatur stattgefunden hat, so wäre ganz verständlich, daß sich die entsprechende Gefügeänderung noch nicht ausgebildet hat, sondern daß sie zunächst noch in vielen kleinen submikroskopischen Bezirken präformiert ist. Da der Kamazit sich bei der Entstehung der Neumannschen Linien wie ein Einkristall verhält, hätte man sich den fraglichen Zustand des Kamazit so zu denken, daß die Netzebenen der umgewandelten Bezirke nicht zusammenfallen, aber gleichgerichtet sind. Erhitzt man aber diesen umgewandelten Kamazit, so ist zu erwarten, daß, wie man es auch beobachtet, eine sichtbare Körnung entsteht.

In der Körnung und der Fetzenstruktur haben wir jetzt ein Mittel, um zu erkennen, ob und in welches Temperaturgebiet ein Meteoreisen wieder erhitzt worden ist: die Körnung zeigt uns eine Erhitzung im α-Gebiet, die Fetzenstruktur eine Erhitzung im γ-Gebiet an. Im einzelnen können die Temperaturen aus dem Zustandsdiagramm entnommen werden.

---

[1]) Über den Einfluß des Druckes auf die Umwandlungstemperatur des Eisens, Zur anorganischen Chemie 1903, Bd. 37, 448.

[2]) J. Leonhard, Die morphologischen und strukturellen Verhältnisse der Meteoreisen im Zusammenhang mit ihrem Entwicklungsgang, Fortschritte der Mineralogie, Bd. XII 1927, 552.

Von den früheren Hypothesen über die Entstehung der Widmannstättenschen Struktur ist die bekannteste und allgemein in die Lehrbücher übernommene die von Osmond[1]). Dieser nahm zu einer Zeit, wo das Zustandsdiagramm der Eisen-Nickel-Legierungen noch nicht vollständig bekannt war, an, daß ähnlich wie in den Eisen-Kohlenstoff-Legierungen die magnetische Umwandlung der Ni-haltigen γ-Mischkristalle des Eisens in α-Mischkristalle mit einer Entmischung im festen Zustande verknüpft sei. Die Mischungslücke sollte sich von 5 bis 30% Ni erstrecken, so daß Kamazit und Taenit als die beiden gesättigten Grenzmischkristalle der Lücke und der Plessit als ihr Eutektikum aufgefaßt werden könnte. Noch in neuester Zeit von verschiedener Seite angestellte Versuche, eine der Osmondschen Hypothese entsprechende Entmischung bei der γ-α-Umwandlung nachzuweisen, sind aber erfolglos geblieben. Auch haben alle Strukturerscheinungen, welche bisher für künstlich erzeugte Widmannstättensche Figuren gehalten wurden, wie die Umwandlungsfiguren und die Zwillingsfetzenstruktur (vgl. Abb. 6 und Abb. 8) sich als sekundäre Erscheinungen erwiesen, die mit der Widmannstättenschen Struktur nichts zu tun haben und denen die charakteristische Anordnung: Kamazit umhüllt von Säumen aus Taenit, fehlte.

II. Der Einfluß des Phosphors auf die meteorische Struktur.

Die Untersuchung dieser Verhältnisse durch den Verfasser hat ergeben, daß der fast regelmäßig vorhandene Gehalt der Meteoreisen an Phosphor, obwohl derselbe in der Regel nur wenige Zehntel Prozente beträgt, auf die Struktur des Meteoreisens einen ganz überraschenden Einfluß ausübt, und daß eine Reihe charakteristischer Erscheinungen durch ihn hervorgerufen werden.

Auf geätzten Schliffflächen von Hexaëdriten und auch Oktaëdriten fallen im Kamazit glänzend helle, vereinzelt oder in Scharen auftretende Ausscheidungen von Phosphornickeleisen ins Auge, welche als Schreibersit oder, wenn sie in Gestalt mikroskopischer, kristallographisch orientierter Nädelchen auftreten, als Rhabdit bezeichnet werden. Einen Schreibersitkristall zeigt Abb. 9, Rhabditnädelchen erkennt man in Abb. 2. Aus zahlreichen Analysen ist bekannt, daß der Phosphorgehalt dieser Kristallarten rund 16% beträgt, während das Verhältnis von

[1]) Revue der Metallurgie 1904, S. 69.

Eisen und Nickel in weiten Grenzen veränderlich ist. Über die Bildungs- und Stabilitätsbedingungen von Schreibersit und Rhabdit war bisher noch nichts bekannt. Die Versuche ergaben folgendes:

Erhitzt man schreibersit- und rhabdithaltiges Meteoreisen auf Temperaturen über 1000°, so schmelzen diese Kristallarten und lösen sich im Kamazit bzw. Taenit auf. Es entsteht ein ternärer phosphorhaltiger Mischkristall. Kühlt man nun die Legierung sehr langsam ab, so zeigt sich, daß dieser Mischkristall sich unter Bildung eines sehr feinen Eutektoids entmischt hat. Schreibersit und Rhabdit haben sich aber nicht wieder ausgeschieden. Man steht also vor dem überraschenden Ergebnis, daß sich Schreibersit und Rhabdit beim Erhitzen im Kamazit auflösen, sich beim Abkühlen aber nicht wieder ausscheiden. Zum Verständnis sei das ternäre System Eisen-Nickel-Phosphor herangezogen. Das Zustandsdiagramm dieses Systems selbst ist noch nicht bekannt. Was wir aber über die binären Systeme wissen, genügt, um die fraglichen Verhältnisse im Prinzip klarzustellen. Eisen und Phosphor bilden die Verbindung Fe_3P, Nickel und Phosphor eine ganz entsprechende Verbindung Ni_3P. Trägt man nun die durch chemische Analyse ermittelten Zusammensetzungen von Schreibersit und Rhabdit in das Konzentrationsdreieck des Dreistoffsystems Eisen-Nickel-Phosphor ein (Abb. 10), so zeigt sich, daß sie auf der geraden Verbindungslinie der beiden Verbindungen Fe_3P und Ni_3P liegen. Schreibersit und Rhabdit sind also Mischkristalle dieser beiden Verbindungen, Eisen und Nickel können sich isomorph vertreten, und man kann daher die Zusammensetzung des meteorischen Phosphornickeleisens durch die Formel $(Fe, Ni)_3 P$ ausdrücken. Betrachtet man nun die Gleichgewichtsverhältnisse in dem Viereck $Fe — Fe_3P — Ni_3P — Ni$, so ergibt sich, daß die darin auftretenden Bestandteile auf drei verschiedene Arten miteinander im Gleichgewicht sein können, die durch Abb. 10a, 10b und 10c veranschaulicht werden. Die Zustandsfelder, in denen Schreibersit und Rhabdit auftreten können, sind durch Schraffierung kenntlich gemacht. Trägt man noch die Zusammensetzung des Meteoreisens, das nur durchschnittlich 0,2% P enthält, in das Konzentrationsdreieck ein (Kamazit, Taenit), so sieht man, daß die Zusammensetzung in keinem der drei möglichen Fälle in das schraffierte Gebiet fällt, in dem Schreibersit und Rhabdit stabil sind. Schreibersit und Rhabdit sind also mit Kamazit niemals im Gleichgewicht und müssen sich daher beim Erhitzen im Kamazit auflösen. Hierbei gleicht sich der auf die Ausscheidungen des Schreibersits und Rhabdits lokalisiert ge-

wesene hohe Phosphorgehalt aus, bis er überall den niedrigen Betrag von 0,2% bis 0,3% erreicht hat. Aus dieser P-armen Legierung, deren Zusammensetzung außerhalb des Stabilitätsbereiches von Schreibersit und Rhabdit liegt, können diese Kristallarten sich jetzt nicht mehr ausscheiden.

Es entsteht nun die Frage: Wenn Schreibersit und Rhabdit in einer Legierung von der Zusammensetzung des Meteoreisens stets instabil sind, wie haben sich diese Kristallarten dann überhaupt ausscheiden können? Abb. 10 zeigt, daß dies dann möglich wird, wenn der im ganzen geringe Phosphorgehalt des Meteoreisens lokal stark angereichert ist. Erreicht an solchen Stellen der Phosphorgehalt das schraffierte Gebiet, so können sich Schreibersit und Rhabdit ausscheiden. Wodurch aber können solche Anreicherungen entstehen? Eine der möglichen Ursachen wurde bei den Versuchen mit künstlichen Legierungen gefunden. Kleine Zusätze von Phosphor bewirken nämlich eine ausgesprochene Neigung zur Bildung von Schichtkristallen, d. h. die aus der Schmelze entstehenden Mischkristalle sind nicht homogen, sondern der Phosphorgehalt ist an ihren Rändern stark angereichert. Hiernach müßte es möglich sein, Rhabdit aus künstlichen Legierungen mit phosphorreichen Schichtkristallen zur Abscheidung zu bringen. In der Tat gelang dies an Legierungen mit 2% P. Ein auf diesem Wege erhaltener künstlicher Rhabdit ist in Abb. 11 wiedergegeben. Ein genauerer Vergleich dieser Ausscheidungsformen mit denen der Rhabditnadeln des meteorischen Eisens, z. B. im Eisen von Mount Joy (Abb. 2), deren Vergrößerung eine viel schwächere ist als in Abb. 11, ergibt, daß sie vollkommen übereinstimmen.

Gewisse Eigentümlichkeiten der meteorischen Struktur weisen aber darauf hin, daß die lokalen Phosphoranreicherungen, welche wir als Vorbedingung für die Ausscheidung für Schreibersit und Rhabdit erkannt haben, auch noch eine andere Ursache haben können.

Die Schlieren, welche manche Eisen, wie Canon Diablo, Capland, Hammond, durchziehen und welche durch massenhafte Ausscheidungen von Phosphornickeleisen oder Kohlenstoffeisen als phosphor- bzw. kohlenstoffreich gekennzeichnet sind, ferner die oft ganz zufällig unregelmäßigen Anhäufungen bzw. das gänzliche Fehlen von Schreibersit- und Rhabdit-Ausscheidungen an anderen Stellen in ein und demselben Eisen und endlich die häufig vorkommende Tropfenform dieser Ausscheidungen, weisen darauf hin, daß die Phosphor-Anreicherungen nicht erst während der Kristallisation entstanden sind, sondern daß die Schmelze von vornherein inhomogen gewesen ist.

Daß Phosphornickeleisen (und wahrscheinlich auch das ihm sehr ähnliche Kohlenstoffeisen) auch in Tropfenform auftreten kann, ist

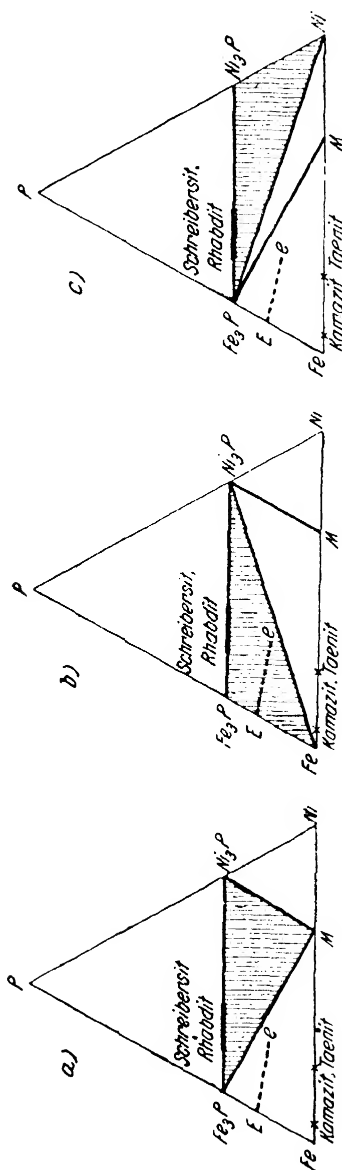


Abb. 10
Schematische Darstellung des ternären Diagramms Eisen-Nickel-Phosphor und der Stabilitätsmöglichkeiten von Schreibersit und Rhabdit

höchst überraschend, denn Versuche mit künstlichen Legierungen haben ergeben, daß in dem betreffenden Konzentrationsbereich des ternären

Systems eine Mischungslücke im flüssigen Zustande nicht besteht. Hierfür gibt es zwei Erklärungsmöglichkeiten.

Bekanntlich wird die Mischbarkeit im flüssigen Zustande öfters durch Beimengungen stark beeinflußt. So sind Eisen und Schwefeleisen im flüssigen Zustande vollkommen mischbar, ein kleiner Gehalt an Oxyden bewirkt aber die Bildung einer großen Mischungslücke. In der Tat kommen Oxyde auch im Meteoreisen vor.

Außerdem besteht aber noch die Möglichkeit, daß eine Mischungslücke existiert, die bei kleinen Drucken instabil ist und erst bei hohen Drucken stabil wird. Bei kleinen Drucken würde dann nur entsprechende Unterkühlung der Schmelze zur Entmischung führen. In Abb. 12 ist die Lage der Löslichkeitskurve l_1 l_2 für diesen Fall angedeutet. Man erkennt, daß eine unterkühlte phosphorarme Schmelze y anfänglich homogen ist, daß aber bei der Abkühlung auf die Temperatur t_1 sich Tropfen einer zweiten phosphorreichen und ebenfalls unterkühlten Flüssigkeit abscheiden können. Bei einer noch tieferen Temperatur t_2 bestünde die Mischung y aus zwei flüssigen Phasen o und p, von denen o an Kamazit übersättigt, an Schreibersit aber ungesättigt ist, während p umgekehrt an Schreibersit übersättigt und an Kamazit ungesättigt ist. Bei Eintritt der Kristallisation müßte also in der flüssigen Phase o Kamazit, in den Tropfen der zweiten, p, Schreibersit entstehen. Unter höheren Drucken könnte sich die Löslichkeitskurve nach höheren Temperaturen verschieben, wodurch eine stabile Mischungslücke entstünde.

Endlich ist noch denkbar, daß die tropfenförmigen Schreibersitmassen niemals gelöst gewesen sind. Dieser Fall kommt in Frage, wenn man sich die Meteorite gemäß einer der vorhandenen Hypothesen über die Entstehung der Meteorite als kleinere Massen vorstellt, welche sich durch Verdichtung kosmischen Staubes gebildet haben und welche einer rasch vorübergehenden Erhitzung und Abkühlung unterworfen gewesen sind. In diesem Falle könnte an phosphorreichen Stellen der Masse das Eisennickelphosphid entstanden und geschmolzen, aber bei nur kurzer Erhitzungsdauer ungelöst geblieben sein, auch könnten Oxydhäute, welche man in der Tat öfters an der Grenze von Schreibersittropfen feststellen kann, die Mischung verhindert haben.

Die folgenden Abbildungen illustrieren das Verhalten des Schreibersits beim Erhitzen. Abb. 13 zeigt die Auflösung einer unregeltropfenförmig ausgeschiedenen Schreibersitmasse in dem Eisen von Chesterville. Die Wiedererhitzung dieses Eisens hat hier die Schrei-

dersitmasse zum Schmelzen gebracht. Bei der Wiederabkühlung haben sich in der eisenreicher gewordenen Schmelze Fe-reichere, beim Ätzen dunkel gewordene Mischkristalle dendritisch ausgeschieden, die weiße Grundmasse besteht aus einem zuletzt kristallisierten Phosphideutektikum. Die hellen Ausläufer in die umgebende dunkle Masse des Kamazits zeigen das Vordringen des Schmelzprozesses bzw. des Konzentrationsausgleiches.

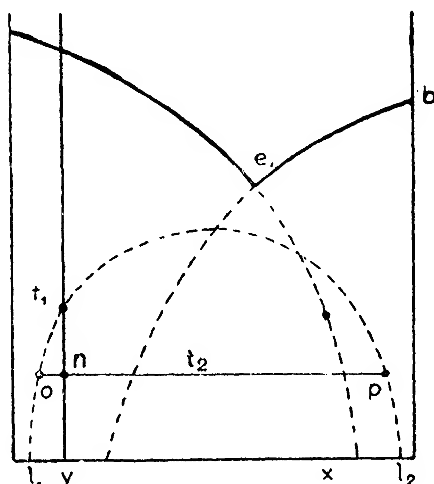


Abb. 12
Einfluß der Unterkühlung und einer hypothetischen Mischungslücke auf die Struktur des P-haltigen Meteoreisens

Praktisch reiner Schreibersit konnte vom Verfasser durch Zusammenschmelzen von Eisen, Phosphoreisen und Nickel zu einer Legierung aus 15% P, 25% Ni und 60% Fe künstlich hergestellt und ihr Schmelzintervall zu 1050 bis 920° ermittelt werden. Berücksichtigt man dabei die durch die Berührung mit Kamazit bedingte eutektische Schmelzpunkterniedrigung, welche nach neueren Versuchen des Verfassers 25° beträgt, so ergibt sich aus der eingetretenen Schmelzung, daß das Eisen von Chesterville mindestens auf 900° erhitzt worden ist.

Einen ganz anderen Anblick gewährt, wie aus Abb. 14 ersichtlich, die Auflösung von Schreibersit, wenn sie bei tieferen Temperaturen, also ganz im festen Zustande erfolgt. Man sieht den hellen Überrest eines Schreibersitkristalles im Zustande der Auflösung in helle Körnchen und eine dunkle Grundmasse. Weiterhin findet man das phos

phorarme Auflösungsprodukt, das schon erwähnte Eutektoid, welches hier besonders klar ausgebildet ist. Dasselbe ist hier aus dem Schreibersit direkt entstanden. Bringt man aber das Phosphornickeleisen bei höheren Temperaturen zur Auflösung, so entsteht, wie schon bemerkt, erst ein homogener Mischkristall und erst aus diesem beim Verweilen der Legierung auf 500 bis 700° das Eutektoid.

Die als „dichte Ataxite" bezeichneten Meteoreisen, für deren Struktur bisher eine Erklärung fehlte, bestehen ganz aus diesem Eutektoid. An einer Probe des Caplandeisens (Abb. 3) konnte gezeigt werden, daß die Eutektoidstruktur bei einhalbstündigem Erhitzen auf 1450° — also ins γ-Feld — verschwindet und an ihre Stelle die Zwillingsfetzenstruktur eines ternären γ-Mischkristalles tritt. Die Struktur ist jetzt identisch geworden mit der eines Hexaëdriten, welchen man ebenso erhitzt und dadurch die Auflösung des Phosphornickeleisens und einen Ausgleich des P-Gehaltes herbeigeführt hat. Schließt man hieran noch eine Erhitzung bei einer tieferen, im α-Felde liegenden Temperatur (700°), so verschwindet die Fetzenstruktur, und es bildet sich die feinere zwillingsfreie Körnung des α-Mischkristalls. Wird jetzt die Probe nochmals auf einer etwas tieferen Temperatur erhitzt, so findet im Verlauf von etwa 24 Stunden eine Entmischung statt, und man erhält als Endprodukt der Umwandlung wieder die Ausgangsstruktur, nämlich das Eutektoid.

Auch P-haltige Eisen mit anderer, sehr verschiedener Ausgangsstruktur konnten in den stabilen eutektoiden Gefügezustand durch Erhitzen übergeführt werden. So z. B. die beiden Eisen mit Schlierenstruktur von N'Goureyma und Hammond. Ferner die beiden Eisen von Casas Grandes und Hollands Store, von denen das erste (Abb. 15) durch ausgeprägte Zwillingsbildung, das letzte (Abb. 16) durch eine wohlausgebildete Körnung charakterisiert ist. Auf ein längeres Erhitzen des Eisens in höheren Temperaturen des γ-Feldes deutet die Zwillingsstruktur von Casas Grandes, auf ein Verweilen bei den tieferen Temperaturen des α-Feldes der körnigen Gefüge von Holland Store.

Damit ist die Entstehung der Struktur der „dichten Ataxite" klargestellt und diese Struktur als der bei tieferen Temperaturen stabile Gefügezustand der P-haltigen Phosphoreisen erkannt. Die Struktur dieser Eisen wird bedingt durch einen geringen und g l e i c h m ä ß i g v e r t e i l t e n Phosphorgehalt von einigen Zehnteln Prozenten. Daß das Eutektoid auch in phosphorhaltigem Nickeleisen entsteht,

welches von Kohlenstoff, der eine ähnliche Struktur hervorbringen könnte, ganz frei ist, wurde durch spezielle Versuche an künstlichen Legierungen nachgewiesen.

Wenn sich die Rhabditnädelchen beim Erhitzen eines Hexaëdriten nur teilweise aufgelöst haben, so entstehen an ihrer Stelle beim Ätzen auf der Schlifffläche kleine Hügel und Wülste, da sich hier ein phosphorhaltiger Mischkristall gebildet hat, der von dem Ätzmittel weniger als die Umgebung angegriffen wird. Man erhält in diesem Falle die Struktur der körnigen Ataxite. Bei diesen handelt es sich offenbar um Hexaëdrite, die durch Wiedererhitzung teilweise umgewandelt sind. Die kleinen Hügel und Wülste sind also Reste von Rhabditen.

Mit der Deutung der dichten Ataxitstruktur als Entmischungsprodukt eines ternären Mischkristalls mit niedrigem Phosphorgehalt haben wir auch die Erklärung des dunklen Plessits, denn dieser besteht, wie man bei schwacher Ätzung erkennt, ebenfalls aus dem Eutektoid und erleidet beim Erhitzen auch die entsprechenden Umwandlungen. Abb. 17 zeigt bei stärkerer Vergrößerung an einem Plessitfelde, welches unten aus normalem, oben aus dunklem Plessit besteht, den Unterschied im Gefüge der beiden Plessitarten. In andern Fällen bestehen die Mitten der Felder aus normalem Plessit, während der dunkle Plessit an den Rändern angereichert ist.

Die Felder von dunklem Plessit zeigen uns also lokalisierte kleine Anreicherungen von Phosphor im Meteoreisen an, und es entspricht vollkommen unserer Vorstellung von der Bildung der Widmannstättenschen Struktur aus dem flüssigen Zustande, daß der Phosphor als Beimengung sich besonders in der Nähe der Taenitgrenze, also besonders am Rande der Plessitfelder, angereichert hat.

Anfänge der Eutektoidbildung bemerkt man hin und wieder auch im Kamazit. Sie rufen den sogenannten fleckigen Kamazit hervor. Solche nach dem Ätzen matteren, wolkigen Stellen sind, wie schon eingangs bemerkt, an Hexaëdriten, aber auch auf den Kamazitbalken vieler Oktaëdrite bemerkbar.

Eine bedeutsame Wirkung übt der dem Meteoreisen beigemengte Phosphor noch auf den Taenit aus. In Gefügebildern von künstlichem Nickeleisen, das keinen Phosphor enthält, ist der Taenit meistens unscharf und verwaschen. Kleine Phosphorzusätze von einigen Zehntelprozenten bewirken aber die Bildung breiter, scharf abgegrenzter Taenitbänder, die denen der Meteoreisen völlig gleichen und wie in diesen sich beim Glühen der Legierung als außerordentlich beständig

erweisen. Auch die oftmals große Hartnäckigkeit, mit der der Taenit vieler Meteoreisen beim Erhitzen der Auflösung widersteht, findet eine Erklärung in dem Phosphorgehalt der betreffenden Eisen.

Als eine Folge starker Phosphoranreicherung in der nach Ausscheidung des Kamazits übriggebliebenen Schmelze müssen die häufig vorkommenden eutektischen Taenitbänder aufgefaßt werden, die aus einem Schreibersiteutektikum bestehen. Ein Stück eines derartigen Taenitbandes aus dem Eisen von Canon Diablo ist stark vergrößert in Abb. 18 wiedergegeben.

Das Gleichgewichtsgefüge der Meteoreisen für tiefere Temperaturen ist also im Falle praktisch phosphorfreier Eisen die einfache Körnung, welche durch homogene Mischkristalle des Nickels mit α-Eisen gebildet wird und im Falle der phosphorhaltigen das Eutektoid, das Zerfallsprodukt eines ternären phosphorhaltigen Mischkristalls.

Die Struktur und die Bildungsmöglichkeiten der Meteoriten.

Die Erscheinungen der meteorischen Struktur sind nunmehr in der Hauptsache auf experimenteller Grundlage und im Einklang mit der Gleichgewichtslehre gedeutet und künstlich nachgebildet worden. Zwar läßt sich die Widmannstättensche Struktur nicht entfernt in der schönen Ausbildung erhalten, wie sie die Natur hervorbringt, wohl aber mit ihren wesentlichen Eigentümlichkeiten, indem in den künstlichen Eisen-Nickel-Legierungen mit den Nickelgehalten der Oktaëdrite die dendritischen und balkenförmigen Ausscheidungen von Kamazit und ihre charakteristische Umsäumung durch den nickelreicheren Taenitmischkristall besonders bei einem geringen Phosphorgehalt der Legierungen deutlich ausgeprägt sind.

Eigentümlich ist der meteorischen Struktur das Vorherrschen instabiler Zustände. Hier ist auch zu nennen die unvollständige Absonderung der Silikate vom Nickeleisen, das Vorkommen von Silikatglas in den Steinmeteoriten sowie die Moldavite, welche nach Süß als Glasmeteoriten aus der Tertiärzeit anzusprechen sind. Ferner auch die oft unregelmäßige Tropfengestalt der im Meteoreisen vorkommenden Einschlüsse Troilit (FeS). Die nebenstehenden Formen von Troilittropfen kommen in den Eisen von Bella Roca, Butler und Cuernavaca vor. Abb. 19a zeigt die nichtvollendete Ausstoßung von Nickeleisen aus einem Troilittropfen, b den Beginn der Vereinigung eines länglichen und eines runden Troilittropfens.

Alle diese Strukturerscheinungen sind für die Frage nach der Entstehungsweise der Meteoriten von Bedeutung. Wir haben gesehen, daß Nickel und ganz besonders der Phosphor im Meteoreisen das Festhalten instabiler Zustände begünstigen. Vergleicht man aber die Widmannstättensche Struktur mit der sehr viel unvollkommeneren Struktur der künstlichen Legierungen und hält man die außerordentlich ungleichmäßige Verteilung der Beimengungen im Meteoreisen und ihrer oft nester-, schlieren- und tropfenförmige Anreicherungen der Erfahrung entgegen, daß derartige Inhomogenitäten sich an künstlichen Legierungen nicht nachbilden lassen, sondern daß bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes schnell und leicht eine vollständig gleichmäßige Durchmischung der Bestandteile der Schmelze eintritt, so so ergibt sich, daß das Meteoreisen sich aus dem geschmolzenen Zu-

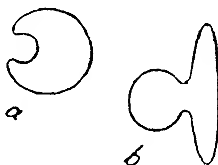


Abb. 19
Unvollkommen ausgebildete Troilittropfen

stande unter andern Bedingungen abgekühlt haben muß als unsere technischen Legierungen, und daß noch besondere, wohl spezifisch-kosmische Verhältnisse, welche der Einstellung des Gleichgewichtszustandes entgegenwirkten, eine Rolle gespielt haben müssen.

Entsprechende Verhältnisse ergeben sich aus den beiden heute herrschenden Vorstellungen von der Entstehung der Meteoriten. Entweder sind die Meteoriten kleine Massen, die sich durch Verdichtung kosmischen Staubes gebildet haben. Würde eine solche kleine Masse beim Vorübergang an einem wärmestrahlenden Weltkörper flüssig, so könnten in ihrer Schmelze wegen des verschwindend kleinen Schwerefeldes praktisch keine Konvektionsströme auftreten, und wenn ihre Wiederabkühlung, wie bei kleinen Massen zu erwarten, unter dem Einfluß abnehmender und einseitig wirkender Wärmestrahlung verhältnismäßig schnell verliefe, so wären damit die Bedingungen zu unvollständiger Durchmischung im flüssigen Zustande und zur Ausbildung so vollkommener Dendriten, wie wir sie in dem kamazitischen Lamellengefüge der Widmannstättenschen Figuren sehen, sowie zur

Erhaltung dieses instabilen Gefügezustandes erfüllt. Oder die Meteoriten sind Kerntrümmer eines großen Weltkörpers. Dann könnte, wenn auch der Eisen-Nickel-Kern lange Zeit im Gebiete höherer Temperaturen verweilte, ebenfalls ein instabiles Gefüge sich erhalten, wenn die Abkühlung unter sehr hohem Druck erfolgte. Für den Eisen-Nickel-Kern der Erde wurde von Angenheister[1]) auf seismographischer Grundlage nachgewiesen, daß derselbe bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes die Härte von Stahl besitzen muß. Unter solchen Umständen würden alle mit Konzentrationsaustausch verbundenen Zustandsänderungen ganz außerordentlich verlangsamt und damit ebenfalls die Bedingung zur Erhaltung instabiler Zustände erfüllt sein.

Beide Vorstellungen erscheinen mit den gegenwärtigen Kenntnissen von der Bildung der meteorischen Struktur vereinbar; weitere metallographische Untersuchungen werden lehren müssen, ob es auf diesem Wege möglich ist, in der Klärung der Frage nach dem Ursprung der Meteoriten weiterzukommen. Ein erster Schritt ist getan, indem jetzt die wichtigsten Strukturformen des meteorischen Eisens künstlich herstellbar sind und man sich über die thermische Vorgeschichte der Meteoreisen gewisse, experimentell begründete Vorstellungen machen kann.

---

[1]) Sitzungsbericht der Seismologischen Gesellschaft, Jena 1923.